

PCT/JP 2004/003458

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

16. 3. 2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

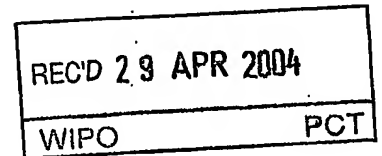
This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2 0 0 3 年 3 月 2 0 日

出 願 番 号  
Application Number: 特 願 2 0 0 3 - 0 7 6 8 2 2

[ST. 10/C]: [ J P 2 0 0 3 - 0 7 6 8 2 2 ]

出 願 人  
Applicant(s): コニシ株式会社

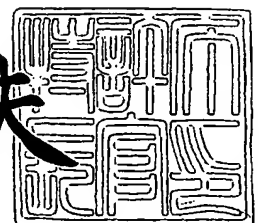


PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 4 年 4 月 1 5 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号 出証特 2 0 0 4 - 3 0 3 1 6 9 3

【書類名】 特許願

【整理番号】 P03KN001

【提出日】 平成15年 3月20日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C09J133/04  
C09J 11/06

【発明者】

    【住所又は居所】 大阪府大阪市鶴見区鶴見 4 - 7 - 9    コニシ株式会社大  
                                阪研究所内

    【氏名】 原田 邦治

【発明者】

    【住所又は居所】 大阪府大阪市鶴見区鶴見 4 - 7 - 9    コニシ株式会社大  
                                阪研究所内

    【氏名】 森 茂樹

【発明者】

    【住所又は居所】 埼玉県さいたま市西堀 5 - 3 - 3 5    コニシ株式会社浦  
                                和研究所内

    【氏名】 福本 好央

【特許出願人】

    【識別番号】 000105648

    【氏名又は名称】 コニシ株式会社

    【代表者】 森本 昌三

【代理人】

    【識別番号】 100101362

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 後藤 幸久

    【電話番号】 06-6242-0320

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 053718

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9907865

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 シリル化ウレタン系水性組成物、および水性ラッピング用接着剤並びに水性コンタクト型接着剤

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 下記 (A) 成分、(B) 成分および (C) 成分を含有することを特徴とするシリル化ウレタン系水性組成物。

(A) アニオン性基非含有ポリオール化合物 (A1)、アニオン性基含有ポリオール化合物 (A2)、第 3 級アミノ基及びイソシアネート反応性基を含有する化合物 (A3)、ポリイソシアネート化合物 (A4)、イソシアネート反応性基含有アルコキシシラン化合物 (A5)、およびアミン系鎖延長剤 (A6) を反応して得られるアニオン性基及び第 3 級アミノ基含有アルコキシシリル基末端ウレタンプレポリマー

(B) 塩基性化合物

(C) 水

【請求項 2】 アニオン性基及び第 3 級アミノ基含有アルコキシシリル基末端ウレタンプレポリマー (A) が、アニオン性基非含有ポリオール化合物 (A1)、アニオン性基含有ポリオール化合物 (A2)、第 3 級アミノ基及びイソシアネート反応性基を含有する化合物 (A3)、およびポリイソシアネート化合物 (A4) の反応により得られるアニオン性基及び第 3 級アミノ基含有ウレタンプレポリマーと、イソシアネート反応性基含有アルコキシシラン化合物 (A5) との反応により、前記アニオン性基及び第 3 級アミノ基含有ウレタンプレポリマーの末端のイソシアネート基が部分的にアルコキシシリル化されて得られる末端部分的アルコキシシリル化アニオン性基及び第 3 級アミノ基含有ウレタンプレポリマーを、さらにアミン系鎖延長剤 (A6) により、前記末端部分的アルコキシシリル化アニオン性基及び第 3 級アミノ基含有ウレタンプレポリマー中の残存しているイソシアネート基と、前記アミン系鎖延長剤 (A6) のアミノ基とを反応させて鎖延長したアルコキシシリル化アニオン性基及び第 3 級アミノ基含有ウレタンプレポリマーである請求項 1 記載のシリル化ウレタン系水性組成物。

【請求項 3】 シリル化ウレタン系水性組成物が、アニオン性基及び第 3 級

アミノ基含有アルコキシシリル基末端ウレタンプレポリマー (A) におけるアニオン性基が塩基性化合物 (B) により中和され、且つ末端のアルコキシシリル基が水 (C) により加水分解された水性シラノール化ウレタンプレポリマー組成物からなっている請求項 1 又は 2 記載のシリル化ウレタン系水性組成物。

【請求項 4】 アニオン性基含有ポリオール化合物 (A2) におけるアニオン性基がカルボキシル基である請求項 1～3 の何れかの項に記載のシリル化ウレタン系水性組成物。

【請求項 5】 アニオン性基含有ポリオール化合物 (A2) が、ジメチロールアルカン酸である請求項 1～4 の何れかの項に記載のシリル化ウレタン系水性組成物。

【請求項 6】 第 3 級アミノ基及びイソシアネート反応性基を含有する化合物 (A3) が、複数のイソシアネート反応性基を含有する第 3 級アミン系化合物である請求項 1～5 の何れかの項に記載のシリル化ウレタン系水性組成物。

【請求項 7】 第 3 級アミノ基及びイソシアネート反応性基を含有する化合物 (A3) が、N, N-ビス (ヒドロキシー有機基) -N-アルキルアミンである請求項 1～6 の何れかの項に記載のシリル化ウレタン系水性組成物。

【請求項 8】 イソシアネート反応性基含有アルコキシシラン化合物 (A5) が、少なくとも第 1 級アミノ基を含有するアルコキシシラン化合物と、不飽和カルボン酸エステルとの反応により得られる第 2 級アミノ基含有アルコキシシラン化合物である請求項 1～7 の何れかの項に記載のシリル化ウレタン系水性組成物。

【請求項 9】 イソシアネート反応性基含有アルコキシシラン化合物 (A5) が、第 1 級アミノ基及び第 2 級アミノ基を含有するアルコキシシラン化合物と、不飽和カルボン酸エステルとの反応により得られる第 2 級アミノ基含有アルコキシシラン化合物である請求項 1～8 の何れかの項に記載のシリル化ウレタン系水性組成物。

【請求項 10】 アニオン性基及び第 3 級アミノ基含有アルコキシシリル基末端ウレタンプレポリマー (A) におけるアニオン性基の含有量が、 $0.4 \text{ meq/g}$  以上である請求項 1～9 の何れかの項に記載のシリル化ウレタン系水性組

成物。

【請求項 11】 アニオン性基及び第 3 級アミノ基含有アルコキシシリル基末端ウレタンプレポリマー (A) における第 3 級アミノ基の含有量が、 $0.15 \text{ meq/g}$  以上である請求項 1～10 の何れかの項に記載のシリル化ウレタン系水性組成物。

【請求項 12】 アニオン性基及び第 3 級アミノ基含有アルコキシシリル基末端ウレタンプレポリマー (A) におけるアニオン性基と第 3 級アミノ基との割合が、第 3 級アミノ基／アニオン性基 (モル比)  $= 0.2 \sim 1$  である請求項 1～11 の何れかの項に記載のシリル化ウレタン系水性組成物。

【請求項 13】 アニオン性基及び第 3 級アミノ基含有アルコキシシリル基末端ウレタンプレポリマー (A) における第 3 級アミノ基とアルコキシシリル基との割合が、第 3 級アミノ基／アルコキシシリル基 (モル比)  $= 1.0 \sim 5.5$  である請求項 1～12 の何れかの項に記載のシリル化ウレタン系水性組成物。

【請求項 14】 前記請求項 1～13 の何れかの項に記載のシリル化ウレタン系水性組成物を含有することを特徴とする水性ラッピング用接着剤。

【請求項 15】 前記請求項 1～13 の何れかの項に記載のシリル化ウレタン系水性組成物を含有することを特徴とする水性コンタクト型接着剤。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

#### 【発明の属する技術分野】

本発明は、シリル化ウレタン系水性組成物、および水性ラッピング用接着剤並びに水性コンタクト型接着剤に関し、より詳細には、安全性が高く、また優れたタック力を発現するのに要する時間が短く、初期接着性に優れ、さらに、溶剤系接着剤を使用した場合と同等の生産性を発揮できるシリル化ウレタン系水性組成物、および水性ラッピング用接着剤並びに水性コンタクト型接着剤に関する。

##### 【0002】

#### 【従来の技術】

従来、ラッピング用接着剤としては、初期接着性が優れているとともに、タック力に優れている溶剤型ウレタン樹脂系接着剤が主として用いられている。しか

し、近年、環境問題や、シックハウスの問題等から安全性の高い接着剤が望まれている。そのため、これまで、ラッピング用接着剤として様々な水性型接着剤が提案されているが、タック発現までの時間が長いだけでなく、タック力が不足しており、実際には、特に工業的には使用されていないのが現状である。

### 【0003】

一方、本発明者らは、水性型接着剤用の樹脂組成物として、アニオン性基を含有しているとともに、アルコキシシリル基を末端に有しているポリマー（アニオン性基含有アルコキシシリル基末端ポリマー）を含有するシリル化ウレタン系水性組成物を開発した。このシリル化ウレタン系水性組成物では、アニオン性基含有アルコキシシリル基末端ポリマーが用いられているため、タック発現までの時間や、タック力に関しては、従来の水性接着剤より改善されているものの、溶剤系の接着剤と比較した場合、未だ充分とは言えず、そのため、使用範囲が制限されていると言える。このように、タック発現までの時間や、タック力に関して改良する余地があり、優れたタック力を有し、且つタック力発現までの時間がより一層短縮された水性型接着剤の開発が望まれている。

### 【0004】

#### 【発明が解決しようとする課題】

従って、本発明の目的は、安全性が高く、また優れたタック力を発現するのに要する時間が短く、初期接着性に優れているシリル化ウレタン系水性組成物、および水性ラッピング用接着剤並びに水性コンタクト型接着剤を提供することにある。

本発明の他の目的は、さらに、溶剤系接着剤を使用した場合と同等の生産性を発揮できるシリル化ウレタン系水性組成物、および水性ラッピング用接着剤並びに水性コンタクト型接着剤を提供することにある。

### 【0005】

#### 【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記課題を解決するため鋭意検討した結果、特定のシリル化ウレタン系水性組成物は、優れたタック力を発現するのに要する時間が短く、初期接着性に優れており、また、水性であるので安全性が高く、しかも、ラッピング

用接着剤として用いた場合、溶剤系接着剤を使用した場合と同等の生産性を発揮できることを見出し、本発明を完成させた。

#### 【0006】

すなわち、本発明は、下記 (A) 成分、(B) 成分および (C) 成分を含有することを特徴とするシリル化ウレタン系水性組成物である。

(A) アニオン性基非含有ポリオール化合物 (A1)、アニオン性基含有ポリオール化合物 (A2)、第3級アミノ基及びイソシアネート反応性基を含有する化合物 (A3)、ポリイソシアネート化合物 (A4)、イソシアネート反応性基含有アルコキシシラン化合物 (A5)、およびアミン系鎖延長剤 (A6) を反応して得られるアニオン性基及び第3級アミノ基含有アルコキシシリル基末端ウレタンプレポリマー

(B) 塩基性化合物

(C) 水

#### 【0007】

本発明のシリル化ウレタン系水性組成物において、アニオン性基及び第3級アミノ基含有アルコキシシリル基末端ウレタンプレポリマー (A) が、アニオン性基非含有ポリオール化合物 (A1)、アニオン性基含有ポリオール化合物 (A2)、第3級アミノ基及びイソシアネート反応性基を含有する化合物 (A3)、およびポリイソシアネート化合物 (A4) の反応により得られるアニオン性基及び第3級アミノ基含有ウレタンプレポリマーと、イソシアネート反応性基含有アルコキシシラン化合物 (A5) との反応により、前記アニオン性基及び第3級アミノ基含有ウレタンプレポリマーの末端のイソシアネート基が部分的にアルコキシシリル化されて得られる末端部分的アルコキシシリル化アニオン性基及び第3級アミノ基含有ウレタンプレポリマーを、さらにアミン系鎖延長剤 (A6) により、前記末端部分的アルコキシシリル化アニオン性基及び第3級アミノ基含有ウレタンプレポリマー中の残存しているイソシアネート基と、前記アミン系鎖延長剤 (A6) のアミノ基とを反応させて鎖延長したアルコキシシリル化アニオン性基及び第3級アミノ基含有ウレタンプレポリマーであってもよい。

#### 【0008】



このようなシリル化ウレタン系水性組成物としては、アニオン性基及び第3級アミノ基含有アルコキシシリル基末端ウレタンプレポリマー (A) におけるアニオン性基が塩基性化合物 (B) により中和され、且つ末端のアルコキシシリル基が水 (C) により加水分解された水性シラノール化ウレタンプレポリマー組成物からなっていることが好適である。

#### 【0009】

本発明では、前記アニオン性基含有ポリオール化合物 (A2) としては、アニオン性基がカルボキシル基であることが好ましく、ジメチロールアルカン酸を好適に用いることができる。

#### 【0010】

前記第3級アミノ基及びイソシアネート反応性基を含有する化合物 (A3) としては、複数のイソシアネート反応性基を含有する第3級アミン系化合物が好ましく、さらにN, N-ビス (ヒドロキシー有機基) -N-アルキルアミンが好適である。

#### 【0011】

また、本発明では、イソシアネート反応性基含有アルコキシシラン化合物 (A5) としては、少なくとも第1級アミノ基を含有するアルコキシシラン化合物と、不飽和カルボン酸エステルとの反応により得られる第2級アミノ基含有アルコキシシラン化合物が好ましく、さらに第1級アミノ基及び第2級アミノ基を含有するアルコキシシラン化合物と、不飽和カルボン酸エステルとの反応により得られる第2級アミノ基含有アルコキシシラン化合物が好適である。

#### 【0012】

アニオン性基及び第3級アミノ基含有アルコキシシリル基末端ウレタンプレポリマー (A) において、アニオン性基の含有量としては、 $0.4 \text{ meq/g}$  以上であることが好ましく、第3級アミノ基の含有量としては、 $0.15 \text{ meq/g}$  以上であることが好ましい。前記アニオン性基と第3級アミノ基との割合としては、第3級アミノ基/アニオン性基 (モル比) =  $0.2 \sim 1$  が好ましい。

#### 【0013】

また、アニオン性基及び第3級アミノ基含有アルコキシシリル基末端ウレタン

プレポリマー (A) における第3級アミノ基とアルコキシシリル基との割合としては、第3級アミノ基／アルコキシシリル基 (モル比) = 1.0 ~ 5.5 が好ましい。

#### 【0014】

なお、本発明には、前記シリル化ウレタン系水性組成物を含有することを特徴とする水性ラッピング用接着剤や、水性コンタクト型接着剤が含まれる。

#### 【0015】

##### 【発明の実施の形態】

本発明のシリル化ウレタン系水性組成物において、アニオン性基及び第3級アミノ基含有アルコキシシリル基末端ウレタンプレポリマー (A) は、アニオン性基非含有ポリオール化合物 (A1)、アニオン性基含有ポリオール化合物 (A2)、第3級アミノ基及びイソシアネート反応性基を含有する化合物 (A3)、ポリイソシアネート化合物 (A4)、イソシアネート反応性基含有アルコキシシラン化合物 (A5)、およびアミン系鎖延長剤 (A6) の反応により得られる。

#### 【0016】

##### 〔アニオン性基非含有ポリオール化合物 (A1) 〕

アニオン性基非含有ポリオール化合物 (A1) (以下、「ポリオール (A1)」と称する場合がある) は、分子内にアニオン性基を有しておらず、かつ分子内に少なくとも2つのヒドロキシル基を有する化合物であれば特に制限されない。ポリオール (A1) は単独で又は2種以上組み合わせて使用することができる。

#### 【0017】

ポリオール (A1) としては、例えば、多価アルコール、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリカーボネートポリオール、ポリオレフィンポリオール、ポリアクリルポリオール、ヒマシ油などが挙げられる。

#### 【0018】

ポリオール (A1) において、多価アルコールには、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリメチレングリコール、1,4-テトラメチレンジオール、1,3-テトラメチレンジオール、2-メチル-1,3-トリメチレンジオール、1,5-ペンタ

メチレンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 6-ヘキサメチレンジオール、3-メチル-1, 5-ペンタメチレンジオール、2, 4-ジエチル-1, 5-ペンタメチレンジオール、グリセリン、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、シクロヘキサンジオール類(1, 4-シクロヘキサンジオールなど)、ビスフェノール類(ビスフェノールAなど)、糖アルコール類(キシリトールやソルビトールなど)などが含まれる。

#### 【0019】

ポリエーテルポリオールとしては、例えば、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコールなどのポリアルキレングリコールの他、エチレンオキシド-プロピレンオキシド共重合体などのモノマー成分として複数のアルキレンオキシドを含む(アルキレンオキサイド-他のアルキレンオキサイド)共重合体などが挙げられる。

#### 【0020】

ポリエステルポリオールとしては、例えば、多価アルコールと多価カルボン酸との縮合重合物；環状エステル(ラクトン)の開環重合物；多価アルコール、多価カルボン酸及び環状エステルの3種類の成分による反応物などを用いることができる。多価アルコールと多価カルボン酸との縮合重合物において、多価アルコールとしては、前記例示の多価アルコールを用いることができる。一方、多価カルボン酸としては、例えば、マロン酸、マレイン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカンジオン酸等の脂肪族ジカルボン酸；1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸等の脂環式ジカルボン酸；テレフタル酸、イソフタル酸、オルトフタル酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸、パラフェニレンジカルボン酸、トリメリット酸等の芳香族ジカルボン酸などが挙げられる。また、環状エステルの開環重合物において、環状エステルとしては、例えば、プロピオラクトン、 $\beta$ -メチル- $\delta$ -バレロラクトン、 $\epsilon$ -カプロラクトンなどが挙げられる。3種類の成分による反応物において、多価アルコール、多価カルボン酸、環状エステルとしては、前記例示のものなどを用いることができる。

#### 【0021】

ポリカーボネートポリオールとしては、例えば、多価アルコールとホスゲンとの反応物；環状炭酸エステル（アルキレンカーボネートなど）の開環重合物などが挙げられる。具体的には、多価アルコールとホスゲンとの反応物において、多価アルコールとしては、前記例示の多価アルコールを用いることができる。また、環状炭酸エステルの開環重合物において、アルキレンカーボネートとしては、例えば、エチレンカーボネート、トリメチレンカーボネート、テトラメチレンカーボネート、ヘキサメチレンカーボネートなどが挙げられる。なお、ポリカーボネートポリオールは、分子内にカーボネート結合を有し、末端がヒドロキシル基である化合物であればよく、カーボネート結合とともにエステル結合を有していてもよい。

#### 【0022】

ポリオレフィンポリオールは、オレフィンを重合体又は共重合体の骨格（又は主鎖）の成分とし且つ分子内に（特に末端に）ヒドロキシル基を少なくとも2つ有するポリオールである。前記オレフィンとしては、末端に炭素-炭素二重結合を有するオレフィン（例えば、エチレン、プロピレン等の $\alpha$ -オレフィンなど）であってもよく、また末端以外の部位に炭素-炭素二重結合を有するオレフィン（例えば、イソブテンなど）であってもよく、さらにはジエン（例えば、ブタジエン、イソプレンなど）であってもよい。

#### 【0023】

ポリアクリルポリオールは、（メタ）アクリレートを重合体又は共重合体の骨格（又は主鎖）の成分とし且つ分子内にヒドロキシル基を少なくとも2つ有するポリオールである。（メタ）アクリレートとしては、（メタ）アクリル酸アルキルエステル [例えば、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸プロピル、（メタ）アクリル酸ブチル、（メタ）アクリル酸ヘキシル、（メタ）アクリル酸オクチル、（メタ）アクリル酸2-エチルヘキシル、（メタ）アクリル酸デシル、（メタ）アクリル酸ドデシル、（メタ）アクリル酸オクタデシルなどの（メタ）アクリル酸C<sub>1-20</sub>アルキルエステルなど] が好適に用いられる。

#### 【0024】

なお、ポリオレフィンポリオールやポリアクリルポリオールにおいて、分子内にヒドロキシル基を導入するために、オレフィンや（メタ）アクリレートの共重合成成分として、ヒドロキシル基を有する  $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和化合物 [例えば、（メタ）アクリル酸 2-ヒドロキシエチル、（メタ）アクリル酸 3-ヒドロキシプロピル等の（メタ）アクリル酸ヒドロキシアシルなど] を用いることができる。

#### 【0025】

ポリオール (A1) としては、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリカーボネートポリオールを好適に用いることができる。

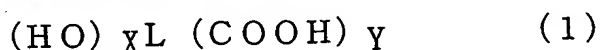
#### 【0026】

##### [アニオン性基含有ポリオール化合物 (A2)]

アニオン性基含有ポリオール化合物 (A2) (以下、「ポリオール (A2)」と称する場合がある) は、分子内に少なくとも 1 つのアニオン性基を有しており、かつ分子内に少なくとも 2 つのヒドロキシル基を有する化合物であれば特に制限されない。ポリオール (A2) において、アニオン性基としては、カルボキシル基、スルホ基を好適に用いることができ、中でもカルボキシル基が最適である。ポリオール (A2) は単独で又は 2 種以上組み合わせて使用することができる。

#### 【0027】

ポリオール (A2) としては、例えば、前記ポリオール (A1) の項で例示のポリオールにカルボキシル基が導入されたカルボキシル基含有ポリオールなどが挙げられる。本発明では、ポリオール (A2) としては、アニオン性基を有する低分子量のポリオールが好ましく、特に、下記式 (1) で表されるポリヒドロキシカルボン酸を好適に用いることができる。



(但し、式 (1) において、L は炭素数 1 ~ 12 の炭化水素部位を示す。X は 2 以上の整数であり、Y は 1 以上の整数である。)

#### 【0028】

前記式 (1) において、L の炭化水素部位としては、脂肪族炭化水素部位であることが好ましく、直鎖状又は分岐鎖状の形態のいずれであってもよい。また、X, Y は同一であってもよく、異なってもよい。2 つ以上のヒドロキシル基

は、同一の炭素原子に結合していてもよく、異なる炭素原子に結合していてもよい。さらに、Yが2以上である場合、2つ以上のカルボキシル基は、同一の炭素原子に結合していてもよく、異なる炭素原子に結合していてもよい。

#### 【0029】

このようなポリヒドロキシカルボン酸としては、特に、ジメチロールアルカン酸（なかでも、2, 2-ジメチロールアルカン酸）が好適である。ジメチロールアルカン酸としては、例えば、2, 2-ジメチロールプロピオン酸、2, 2-ジメチロールブタン酸、2, 2-ジメチロールペンタン酸、2, 2-ジメチロールヘキサン酸、2, 2-ジメチロールヘプタン酸、2, 2-ジメチロールオクタン酸、2, 2-ジメチロールノナン酸、2, 2-ジメチロールデカン酸などが挙げられる。

#### 【0030】

〔第3級アミノ基及びイソシアネート反応性基を含有する化合物（A3）〕

第3級アミノ基及びイソシアネート反応性基を含有する化合物（A3）（以下、「第3級アミノ基含有イソシアネート反応性化合物（A3）」と称する場合がある）は、分子内に少なくとも1つの第3級アミノ基を含有しており、かつ分子内に少なくとも1つのイソシアネート反応性基を有する化合物であれば特に制限されない。第3級アミノ基含有イソシアネート反応性化合物（A3）は単独で又は2種以上組み合わせて使用することができる。

#### 【0031】

第3級アミノ基含有イソシアネート反応性化合物（A3）において、第3級アミノ基（ジ置換アミノ基）としては、炭化水素基（例えば、フェニル基などのアリール基；メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などのアルキル基；シクロヘキシル基などのシクロアルキル基など）等の置換基を有することにより、第3級アミノ基を形成していてもよい。該炭化水素基は、さらに他の置換基（例えば、アルコキシ基、アリールオキシ基、シクロアルキルオキシ基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、シクロアルキルオキシカルボニル基、アシル基など）を有していてもよい。

#### 【0032】

第3級アミノ基含有イソシアネート反応性化合物 (A3) における分子内の第3級アミノ基の数としては、特に制限されず、例えば、1～6の範囲から選択することができ、好ましくは1～3（さらに好ましくは1又は2、特に1）であることが好適である。このように、第3級アミノ基含有イソシアネート反応性化合物 (A3) は、第3級アミノ基を分子内に複数有していてもよいが、1つのみ有していることが特に好ましい。なお、複数の第3級アミノ基を有している場合、第3級アミノ基は、1種のみであってもよく、2種以上組み合わせられていてもよい。

#### 【0033】

また、第3級アミノ基含有イソシアネート反応性化合物 (A3) において、イソシアネート反応性基としては、イソシアネート基に対する反応性を有する基であれば特に制限されず、例えば、ヒドロキシル基、第1級アミノ基又は第2級アミノ基、メルカプト基などが挙げられ、ヒドロキシル基、第1級アミノ基又は第2級アミノ基が好ましく、特にヒドロキシル基が好適である。第3級アミノ基含有イソシアネート反応性化合物 (A3) は、イソシアネート反応性基を、分子内に1つのみ有していてもよく、複数有していてもよい。このように、第3級アミノ基含有イソシアネート反応性化合物 (A3) における分子内のイソシアネート反応性基の数としては、少なくとも1つであれば特に制限されないが、例えば、1～6（好ましくは1～3）の範囲から選択することができ、特に2であることが好適である。なお、複数のイソシアネート反応性基を有している場合、イソシアネート反応性基は、1種のみであってもよく、2種以上組み合わせられていてもよい。

#### 【0034】

第3級アミノ基含有イソシアネート反応性化合物 (A3) において、イソシアネート反応性基は、第3級アミノ基の窒素原子に直接結合していてもよいが、2価の基を介して結合していることが好ましい。このような2価の基としては、例えば、アルキレン基、アリレン基、アルキレンーアリレン基、アルキレンーアリレンーアルキレン基等の炭化水素基のみにより構成される2価の炭化水素基；オキシーアルキレン基、アルキレンーオキシーアルキレン基、アルキレンーカルボニ

ルーオキシールキレン基、アルキレンーオキシールカルボニールアルキレン基、アルキレンーポリ（オキシアルキレン）基〔ポリ（アルキレンオキシ）ーアルキレン基〕等の炭化水素基と他の基（オキシ基、カルボニールオキシ基など）との種々の組み合わせにより構成される各種の2価の基などが挙げられる。

#### 【0035】

第3級アミノ基含有イソシアネート反応性化合物（A3）は、第3級アミノ基が各種有機基に結合している形態を有している。第3級アミノ基が結合している有機基としては、特に制限されないが、炭化水素基が好適である。このような炭化水素基としては、例えば、脂肪族炭化水素基（例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基等のアルキル基など）、脂環式炭化水素基（例えば、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基など）、芳香族炭化水素基（例えば、フェニル基等のアリール基など）などが挙げられる。炭化水素基は、置換基を1種又は2種以上有していてもよく、該置換基としては、例えば、他の炭化水素基、イソシアネート反応性基（例えば、ヒドロキシル基、第1級アミノ基、第2級アミノ基、メルカプト基など）や、非イソシアネート反応性基（例えば、第3級アミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、シクロアルキルオキシ基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、シクロアルキルオキシカルボニル基、アシル基など）などが挙げられる。

#### 【0036】

従って、第3級アミノ基含有イソシアネート反応性化合物（A3）としては、複数のイソシアネート反応性基を含有する第3級アミン系化合物を用いることができる。このような複数のイソシアネート反応性基を含有する第3級アミン系化合物としては、イソシアネート反応性基を複数含有している第3級アミン系化合物であれば特に制限されないが、例えば、1つの窒素原子に、イソシアネート反応性基を含有する有機基（イソシアネート反応性基含有有機基）が1つ結合しているとともに、炭化水素基を含有する有機基（炭化水素基含有有機基）が2つ結合している形態の第3級アミン系化合物〔1つのイソシアネート反応性基含有有機基を含有する第3級アミン系化合物（A3-1）〕、1つの窒素原子に、イソシアネート反応性基含有有機基が2つ結合しているとともに、炭化水素基含有有機基が



1つ結合している形態の第3級アミン系化合物〔2つのイソシアネート反応性基含有有機基を含有する第3級アミン系化合物 (A3-2)〕、1つの窒素原子に、イソシアネート反応性基含有有機基が3つ結合している形態の第3級アミン系化合物〔3つのイソシアネート反応性基含有有機基を含有する第3級アミン系化合物 (A3-3)〕、1つの窒素原子に、イソシアネート反応性基含有有機基が2つ結合している第3級アミノ基同士が、直接又は2価の基を介して結合している形態の第3級アミン系化合物〔2つのイソシアネート反応性基含有有機基を含有する第3級アミノ基を2つ有している第3級アミン系化合物 (A3-4)〕などが挙げられる。

#### 【0037】

具体的には、1つのイソシアネート反応性基含有有機基を含有する第3級アミン系化合物 (A3-1) としては、イソシアネート反応性基がヒドロキシル基である「1つのヒドロキシル基含有有機基を含有する第3級アミン系化合物」の場合、例えば、N-ヒドロキシメチル-N, N-ジメチルアミン、N-(2-ヒドロキシエチル)-N, N-ジメチルアミン、N-(3-ヒドロキシプロピル)-N, N-ジメチルアミン、N-(2-ヒドロキシプロピル)-N, N-ジメチルアミン、N-(4-ヒドロキシブチル)-N, N-ジメチルアミン、N-ヒドロキシメチル-N, N-ジエチルアミン、N-(2-ヒドロキシエチル)-N, N-ジエチルアミン、N-(3-ヒドロキシプロピル)-N, N-ジエチルアミン、N-(2-ヒドロキシプロピル)-N, N-ジエチルアミン、N-(4-ヒドロキシブチル)-N, N-ジエチルアミン、N-(2-ヒドロキシエチル)-N, N-ジプロピルアミン、N-(2-ヒドロキシエチル)-N, N-ジイソプロピルアミン、N-(2-ヒドロキシエチル)-N, N-ジ(n-ブチル)アミン等のN-ヒドロキシアルキル-N, N-ジアルキルアミン；N-[ヒドロキシメチル-ポリ(オキシメチレン)]-N, N-ジメチルアミン、N-[2-ヒドロキシエチル-ポリ(オキシエチレン)]-N, N-ジメチルアミン、N-[3-ヒドロキシプロピル-ポリ(オキシプロピレン)]-N, N-ジメチルアミン、N-[2-ヒドロキシプロピル-ポリ(オキシイソプロピレン)]-N, N-ジメチルアミン、N-[4-ヒドロキシブチル-ポリ(オキシブチレン)]-N, N-

ジメチルアミン、N-〔ヒドロキシメチル-ポリ(オキシメチレン)〕-N, N-ジエチルアミン、N-〔2-ヒドロキシエチル-ポリ(オキシエチレン)〕-N, N-ジエチルアミン、N-〔3-ヒドロキシプロピル-ポリ(オキシプロピレン)〕-N, N-ジエチルアミン、N-〔2-ヒドロキシプロピル-ポリ(オキシイソプロピレン)〕-N, N-ジエチルアミン、N-〔4-ヒドロキシブチル-ポリ(オキシブチレン)〕-N, N-ジエチルアミン、N-〔2-ヒドロキシエチル-ポリ(オキシエチレン)〕-N, N-ジプロピルアミン、N-〔2-ヒドロキシエチル-ポリ(オキシエチレン)〕-N, N-ジイソプロピルアミン、N-〔2-ヒドロキシエチル-ポリ(オキシエチレン)〕-N, N-ジ(n-ブチル)アミン等のN-〔ヒドロキシアルキル-ポリ(オキシアルキレン)〕-N, N-ジアルキルアミンなどのN-(ヒドロキシ-有機基)-N, N-ジアルキルアミンや、N-ヒドロキシメチル-N, N-ジフェニルアミン、N-(2-ヒドロキシエチル)-N, N-ジフェニルアミン、N-(3-ヒドロキシプロピル)-N, N-ジフェニルアミン、N-(2-ヒドロキシプロピル)-N, N-ジフェニルアミン、N-(4-ヒドロキシブチル)-N, N-ジフェニルアミン等のN-ヒドロキシアルキル-N, N-ジアリールアミン; N-〔ヒドロキシメチル-ポリ(オキシメチレン)〕-N, N-ジフェニルアミン、N-〔2-ヒドロキシエチル-ポリ(オキシエチレン)〕-N, N-ジフェニルアミン、N-〔3-ヒドロキシプロピル-ポリ(オキシプロピレン)〕-N, N-ジフェニルアミン、N-〔2-ヒドロキシプロピル-ポリ(オキシイソプロピレン)〕-N, N-ジフェニルアミン、N-〔4-ヒドロキシブチル-ポリ(オキシブチレン)〕-N, N-ジフェニルアミン等のN-〔ヒドロキシアルキル-ポリ(オキシアルキレン)〕-N, N-ジアリールアミンなどのN, N-ビス(ヒドロキシ-有機基)-N, N-ジアリールアミン; これらに対応するN-(ヒドロキシ-有機基)-N, N-ジシクロアルキルアミンなどが挙げられる。

#### 【0038】

また、1つのイソシアネート反応性基含有有機基を含有する第3級アミン系化合物(A3-1)としては、イソシアネート反応性基がアミノ基(第1級アミノ基や第2級アミノ基)である「1つの第1級又は第2級アミノ基含有有機基を含有す

る第3級アミン系化合物」の場合、例えば、前記に「1つのヒドロキシル基含有有機基を含有する第3級アミン系化合物」として例示したものに対応した第3級アミン系化合物が挙げられる。

### 【0039】

2つのイソシアネート反応性基含有有機基を含有する第3級アミン系化合物 (A3-2) としては、イソシアネート反応性基がヒドロキシル基である「2つのヒドロキシル基含有有機基を含有する第3級アミン系化合物」の場合、例えば、N, N-ビス (ヒドロキシメチル) -N-メチルアミン、N, N-ビス (2-ヒドロキシエチル) -N-メチルアミン、N, N-ビス (3-ヒドロキシプロピル) -N-メチルアミン、N, N-ビス (2-ヒドロキシプロピル) -N-メチルアミン、N, N-ビス (4-ヒドロキシブチル) -N-メチルアミン、N, N-ビス (ヒドロキシメチル) -N-エチルアミン、N, N-ビス (2-ヒドロキシエチル) -N-エチルアミン、N, N-ビス (3-ヒドロキシプロピル) -N-エチルアミン、N, N-ビス (2-ヒドロキシプロピル) -N-エチルアミン、N, N-ビス (4-ヒドロキシブチル) -N-エチルアミン、N, N-ビス (2-ヒドロキシエチル) -N-プロピルアミン、N, N-ビス (2-ヒドロキシエチル) -N-イソプロピルアミン、N, N-ビス (2-ヒドロキシエチル) -N-n-ブチルアミン等のN, N-ビス (ヒドロキシアルキル) -N-アルキルアミン; N, N-ビス [ヒドロキシメチルーポリ (オキシメチレン)] -N-メチルアミン、N, N-ビス [2-ヒドロキシエチルーポリ (オキシエチレン)] -N-メチルアミン、N, N-ビス [3-ヒドロキシプロピルーポリ (オキシプロピレン)] -N-メチルアミン、N, N-ビス [2-ヒドロキシプロピルーポリ (オキシイソプロピレン)] -N-メチルアミン、N, N-ビス [4-ヒドロキシブチルーポリ (オキシブチレン)] -N-メチルアミン、N, N-ビス [ヒドロキシメチルーポリ (オキシメチレン)] -N-エチルアミン、N, N-ビス [2-ヒドロキシエチルーポリ (オキシエチレン)] -N-エチルアミン、N, N-ビス [3-ヒドロキシプロピルーポリ (オキシプロピレン)] -N-エチルアミン、N, N-ビス [2-ヒドロキシプロピルーポリ (オキシイソプロピレン)] -N-エチルアミン、N, N-ビス [4-ヒドロキシブチルーポリ (オキシブチレ

ン) ] -N-エチルアミン、N, N-ビス [2-ヒドロキシエチルーポリ (オキシエチレン) ] -N-プロピルアミン、N, N-ビス [2-ヒドロキシエチルーポリ (オキシエチレン) ] -N-イソプロピルアミン、N, N-ビス [2-ヒドロキシエチルーポリ (オキシエチレン) ] -N-n-ブチルアミン等のN, N-ビス [ヒドロキシアルキルーポリ (オキシアルキレン) ] -N-アルキルアミンなどのN, N-ビス (ヒドロキシ-有機基) -N-アルキルアミンや、N, N-ビス (ヒドロキシメチル) -N-フェニルアミン、N, N-ビス (2-ヒドロキシエチル) -N-フェニルアミン、N, N-ビス (3-ヒドロキシプロピル) -N-フェニルアミン、N, N-ビス (2-ヒドロキシプロピル) -N-フェニルアミン、N, N-ビス (4-ヒドロキシブチル) -N-フェニルアミン等のN, N-ビス (ヒドロキシアルキル) -N-アリールアミン; N, N-ビス [ヒドロキシメチルーポリ (オキシメチレン) ] -N-フェニルアミン、N, N-ビス [2-ヒドロキシエチルーポリ (オキシエチレン) ] -N-フェニルアミン、N, N-ビス [3-ヒドロキシプロピルーポリ (オキシプロピレン) ] -N-フェニルアミン、N, N-ビス [2-ヒドロキシプロピルーポリ (オキシイソプロピレン) ] -N-フェニルアミン、N, N-ビス [4-ヒドロキシブチルーポリ (オキシブチレン) ] -N-フェニルアミン等のN, N-ビス [ヒドロキシアルキルーポリ (オキシアルキレン) ] -N-アリールアミンなどのN, N-ビス (ヒドロキシ-有機基) -N-アリールアミン; これらに対応するN, N-ビス (ヒドロキシ-有機基) -N-シクロアルキルアミンなどが挙げられる。

#### 【0040】

また、2つのイソシアネート反応性基含有有機基を含有する第3級アミン系化合物 (A3-2) としては、イソシアネート反応性基がアミノ基 (第1級アミノ基や第2級アミノ基) である「2つの第1級又は第2級アミノ基含有有機基を含有する第3級アミン系化合物」の場合、例えば、前記に「2つのヒドロキシル基含有有機基を含有する第3級アミン系化合物」として例示したものに対応した第3級アミン系化合物が挙げられる。

#### 【0041】

3つのイソシアネート反応性基含有有機基を含有する第3級アミン系化合物 (

A3-3) としては、イソシアネート反応性基がヒドロキシル基である「3つのヒドロキシル基含有有機基を含有する第3級アミン系化合物」の場合、例えば、N, N, N-トリス(ヒドロキシメチル)アミン、N, N, N-トリス(2-ヒドロキシエチル)アミン、N, N, N-トリス(3-ヒドロキシプロピル)アミン、N, N, N-トリス(2-ヒドロキシプロピル)アミン、N, N, N-トリス(4-ヒドロキシブチル)アミン等のN, N, N-トリス(ヒドロキシアルキル)アミン; N, N, N-トリス[ヒドロキシメチルーポリ(オキシメチレン)]アミン、N, N, N-トリス[2-ヒドロキシエチルーポリ(オキシエチレン)]アミン、N, N, N-トリス[3-ヒドロキシプロピルーポリ(オキシプロピレン)]アミン、N, N, N-トリス[2-ヒドロキシプロピルーポリ(オキシソプロピレン)]アミン、N, N, N-トリス[4-ヒドロキシブチルーポリ(オキシブチレン)]アミン等のN, N, N-トリス[ヒドロキシアルキルーポリ(オキシアルキレン)]アミンなどのN, N, N-トリス(ヒドロキシー有機基)アミンなどが挙げられる。

#### 【0042】

また、3つのイソシアネート反応性基含有有機基を含有する第3級アミン系化合物(A3-3)としては、イソシアネート反応性基がアミノ基(第1級アミノ基や第2級アミノ基)である「3つの第1級又は第2級アミノ基含有有機基を含有する第3級アミン系化合物」の場合、例えば、前記に「3つのヒドロキシル基含有有機基を含有する第3級アミン系化合物」として例示したものに対応した第3級アミン系化合物が挙げられる。

#### 【0043】

2つのイソシアネート反応性基含有有機基を含有する第3級アミノ基を2つ有している第3級アミン系化合物(A3-4)としては、イソシアネート反応性基がヒドロキシル基である「2つのヒドロキシル基含有有機基を含有する第3級アミノ基を2つ有している第3級アミン系化合物」の場合、例えば、N, N, N', N'-テトラ(ヒドロキシメチル)エチレンジアミン、N, N, N', N'-テトラ(2-ヒドロキシエチル)エチレンジアミン、N, N, N', N'-テトラ(3-ヒドロキシプロピル)エチレンジアミン、N, N, N', N'-テトラ(2

ーヒドロキシプロピル) エチレンジアミン、N, N, N', N'-テトラ (4-ヒドロキシブチル) エチレンジアミン等のN, N, N', N'-テトラ (ヒドロキシアルキル) アルキレンジアミンなどのN, N, N', N'-テトラ (ヒドロキシー有機基) アルキレンジアミンなどが挙げられる。

#### 【0044】

また、2つのイソシアネート反応性基含有有機基を含有する第3級アミノ基を2つ有している第3級アミン系化合物 (A3-4) としては、イソシアネート反応性基がアミノ基 (第1級アミノ基や第2級アミノ基) である「2つの第1級又は第2級アミノ基含有有機基を含有する第3級アミノ基を2つ有している第3級アミン系化合物」の場合、前記に「2つのヒドロキシル基含有有機基を含有する第3級アミノ基を2つ有している第3級アミン系化合物」として例示したものに対応した第3級アミン系化合物が挙げられる。

#### 【0045】

##### [ポリイソシアネート化合物 (A4)]

ポリイソシアネート化合物 (A4) (以下、「ポリイソシアネート (A4)」と称する場合がある) は、分子内に少なくとも2つのイソシアネート基を有する化合物であれば特に制限されない。ポリイソシアネート (A4) には、例えば、脂肪族ポリイソシアネート、脂環式ポリイソシアネート、芳香族ポリイソシアネート、芳香脂肪族ポリイソシアネートなどが含まれる。ポリイソシアネート (A4) は単独で又は2種以上組み合わせて使用することができる。

#### 【0046】

脂肪族ポリイソシアネートとしては、例えば、1, 3-トリメチレンジイソシアネート、1, 4-テトラメチレンジイソシアネート、1, 3-ペンタメチレンジイソシアネート、1, 5-ペンタメチレンジイソシアネート、1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネート、1, 2-プロピレンジイソシアネート、1, 2-ブチレンジイソシアネート、2, 3-ブチレンジイソシアネート、1, 3-ブチレンジイソシアネート、2-メチル-1, 5-ペンタメチレンジイソシアネート、3-メチル-1, 5-ペンタメチレンジイソシアネート、2, 4, 4-トリメチル-1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネート、2, 2, 4-トリメチル-1,

6-ヘキサメチレンジイソシアネート、2, 6-ジイソシアネートメチルカプロエート、リジンジイソシアネート等の脂肪族ジイソシアネートなどが挙げられる。

#### 【0047】

脂環式ポリイソシアネートとしては、例えば、1, 3-シクロペンタンジイソシアネート、1, 4-シクロヘキサンジイソシアネート、1, 3-シクロヘキサンジイソシアネート、3-イソシアネートメチル-3, 5, 5-トリメチルシクロヘキシルイソシアネート、4, 4'-メチレンビス(シクロヘキシルイソシアネート)、メチル-2, 4-シクロヘキサンジイソシアネート、メチル-2, 6-シクロヘキサンジイソシアネート、1, 3-ビス(イソシアネートメチル)シクロヘキサン、1, 4-ビス(イソシアネートメチル)シクロヘキサン、イソホロンジイソシアネート、ノルボルナンジイソシアネート等の脂環式ジイソシアネートなどが挙げられる。

#### 【0048】

芳香族ポリイソシアネートとしては、例えば、m-フェニレンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、2, 4-トリレンジイソシアネート、2, 6-トリレンジイソシアネート、ナフチレン-1, 4-ジイソシアネート、ナフチレン-1, 5-ジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、2, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルエーテルジイソシアネート、2-ニトロジフェニル-4, 4'-ジイソシアネート、2, 2'-ジフェニルプロパン-4, 4'-ジイソシアネート、3, 3'-ジメチルジフェニルメタン-4, 4'-ジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルプロパンジイソシアネート、3, 3'-ジメトキシジフェニル-4, 4'-ジイソシアネート等の芳香族ジイソシアネートなどが挙げられる。

#### 【0049】

芳香脂肪族ポリイソシアネートとしては、例えば、1, 3-キシリレンジイソシアネート、1, 4-キシリレンジイソシアネート、 $\omega$ ,  $\omega'$ -ジイソシアネート-1, 4-ジエチルベンゼン、1, 3-ビス(1-イソシアネート-1-メチ

ルエチル) ベンゼン、1, 4-ビス (1-イソシアネート-1-メチルエチル) ベンゼン、1, 3-ビス ( $\alpha$ ,  $\alpha$ -ジメチルイソシアネートメチル) ベンゼン等の芳香脂肪族ジイソシアネートなどが挙げられる。

#### 【0050】

ポリイソシアネート (A4) としては、1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネート、4, 4'-メチレンビス (シクロヘキシルイソシアネート)、1, 3-ビス (イソシアネートメチル) シクロヘキサン、1, 4-ビス (イソシアネートメチル) シクロヘキサン、イソホロンジイソシアネート、2, 4-トリレンジイソシアネート、2, 6-トリレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、1, 3-キシリレンジイソシアネート、1, 4-キシリレンジイソシアネート、ノルボルナンジイソシアネート、1, 3-ビス ( $\alpha$ ,  $\alpha$ -ジメチルイソシアネートメチル) ベンゼンを好適に用いることができる。なお、ポリイソシアネート (A4) として、脂肪族ポリイソシアネート、脂環式ポリイソシアネートや芳香脂肪族ポリイソシアネートを用いると、変色の少ない樹脂を得ることができる。

#### 【0051】

なお、本発明では、ポリイソシアネート (A4) としては、前記例示の脂肪族ポリイソシアネート、脂環式ポリイソシアネート、芳香族ポリイソシアネート、芳香脂肪族ポリイソシアネートによる二量体や三量体、反応生成物又は重合物 (例えば、ジフェニルメタンジイソシアネートの二量体や三量体、トリメチロールプロパンとトリレンジイソシアネートとの反応生成物、トリメチロールプロパンとヘキサメチレンジイソシアネートとの反応生成物、ポリメチレンポリフェニルイソシアネート、ポリエーテルポリイソシアネート、ポリエステルポリイソシアネートなど) なども用いることができる。

#### 【0052】

また、本発明では、ポリイソシアネート (A4) とともに、ジイソチオシアネート系化合物 (例えば、フェニルジイソチオシアネートなど) を併用することができる。

#### 【0053】



## 【イソシアネート反応性基含有アルコキシシラン化合物 (A5)】

イソシアネート反応性基含有アルコキシシラン化合物 (A5) (以下、「イソシアネート反応性基含有アルコキシシラン (A5)」と称する場合がある) としては、分子内に少なくとも 1 つのイソシアネート反応性基を有しており、かつ分子内に少なくとも 1 つのアルコキシ基を有するシラン化合物であれば特に制限されない。イソシアネート反応性基含有アルコキシシラン (A5) は単独で又は 2 種以上組み合わせ使用することができる。

## 【0054】

イソシアネート反応性基としては、イソシアネート基に対して反応性を有している基であれば特に制限されず、例えば、第 1 級アミノ基、第 2 級アミノ基、メルカプト基、イソシアネート基、ヒドロキシル基などが挙げられ、第 1 級又は第 2 級アミノ基、メルカプト基が好適である。なお、イソシアネート反応性基は、1 種のみであってもよく、2 種以上組み合わせられていてもよい。

## 【0055】

本発明では、イソシアネート反応性基含有アルコキシシラン (A5) としては、第 1 級又は第 2 級アミノ基含有アルコキシシラン化合物 (A5-1)、メルカプト基含有アルコキシシラン化合物 (A5-2) を好適に用いることができる。

## 【0056】

なお、第 1 級又は第 2 級アミノ基含有アルコキシシラン化合物 (A5-1) (以下、「アミノ基含有アルコキシシラン (A5-1)」と称する場合がある) としては、分子内に少なくとも 1 つの第 1 級又は第 2 級アミノ基を有しており、かつ分子内に少なくとも 1 つのアルコキシ基を有するシラン化合物であれば特に制限されない。従って、アミノ基含有アルコキシシラン (A5-1) は、アミノ基として第 3 級アミノ基を 1 つ以上含有していてもよい。また、メルカプト基含有アルコキシシラン化合物 (A5-2) (以下、「メルカプト基含有アルコキシシラン (A5-2)」と称する場合がある) としては、分子内に少なくとも 1 つのメルカプト基を有しており、かつ分子内に少なくとも 1 つのアルコキシ基を有するシラン化合物であれば特に制限されない。

## 【0057】

イソシアネート反応性基含有アルコキシシラン (A5) において、アルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基、イソブチルオキシ基、*s*-ブチルオキシ基、*t*-ブチルオキシ基などのC<sub>1-4</sub>アルコキシ基を好適に用いることができる。さらに好ましいアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基（なかでもメトキシ基、エトキシ基）が挙げられる。このようなアルコキシ基は、通常、イソシアネート反応性基含有アルコキシシラン (A5) のケイ素原子に結合しており、その数は、通常、1～3個（好ましくは2又は3個）である。なお、アルコキシ基は単独で又は2種以上組み合わせられていてもよい。すなわち、イソシアネート反応性基含有アルコキシシラン (A5) のケイ素原子には、同一のアルコキシ基が結合されていてもよく、異なるアルコキシ基が2種以上組み合わせられて結合されていてもよい。

#### 【0058】

また、イソシアネート反応性基がアミノ基である場合、第2級アミノ基や第3級アミノ基は、炭化水素基（例えば、フェニル基などのアリール基；メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などのアルキル基；シクロヘキシル基などのシクロアルキル基など）等の置換基を有することにより、第2級アミノ基や第3級アミノ基を形成していてもよい。なお、該炭化水素基は、さらに他の置換基（例えば、アルコキシ基、アリールオキシ基、シクロアルキルオキシ基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、シクロアルキルオキシカルボニル基、アシル基など）を有していてもよい。

#### 【0059】

さらに、イソシアネート反応性基（第1級アミノ基、第2級アミノ基や、メルカプト基など）は、ケイ素原子に直接結合していてもよいが、2価の基を介して結合していることが好ましい。このような2価の基としては、例えば、アルキレン基、アリレン基、アルキレンーアリレン基、アルキレンーアリレンーアルキレン基等の炭化水素基のみにより構成される2価の炭化水素基；アルキレンーオキシーアルキレン基、アルキレンーカルボニルーオキシーアルキレン基、アルキレンーオキシーカルボニルーアルキレン基、アルキレンーポリ（オキシアルキレン

）基等の炭化水素基と他の基（オキシ基、カルボニル-オキシ基など）との種々の組み合わせにより構成される各種の2価の基などが挙げられる。

#### 【0060】

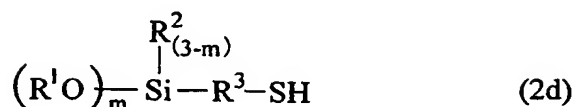
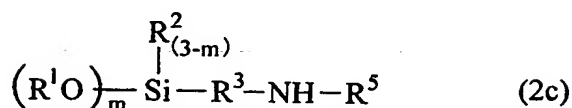
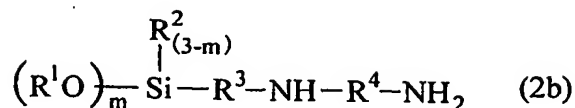
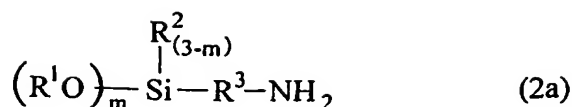
従って、例えば、イソシアネート反応性基含有アルコキシシラン（A5）がアミノ基含有アルコキシシラン（A5-1）である場合、アミノアルキル基の形態としてアミノ基を含有していてもよい。このようなアミノアルキル基としては、例えば、アミノメチル基、1-アミノエチル基、2-アミノエチル基、1-アミノプロピル基、2-アミノプロピル基、3-アミノプロピル基等のアミノ-C<sub>1-3</sub>アルキル基や、これに対応する第2級アミノ基（置換基として炭化水素基を1つ有しているアミノ-C<sub>1-3</sub>アルキル基等）又は第3級アミノ基（置換基として炭化水素基を2つ有しているアミノ-C<sub>1-3</sub>アルキル基等）などが挙げられる。なお、第2級アミノ基や第3級アミノ基における窒素原子に置換している炭化水素基などの置換基が、さらにアミノ基を有していてもよい。すなわち、例えば、N-アミノアルキル-アミノアルキル基、N-[N-(アミノアルキル)アミノアルキル]アミノアルキル基の形態であってもよい。なお、第1級アミノ基とともに、第2級アミノ基を有していてもよい。第1級又は第2級アミノ基の数は、特に制限されないが、通常、1又は2個である。

#### 【0061】

より具体的には、イソシアネート反応性基含有アルコキシシラン（A5）としては、例えば、アミノ基含有アルコキシシラン（A5-1）である場合、下記式（2a）で表されるイソシアネート反応性基として第1級アミノ基のみを有しているアミノ基含有アルコキシシラン、下記式（2b）で表されるイソシアネート反応性基として第1級アミノ基及び第2級アミノ基を有しているアミノ基含有アルコキシシラン、下記式（2c）で表されるイソシアネート反応性基として第2級アミノ基のみを有しているアミノ基含有アルコキシシランを好適に用いることができ、メルカプト基含有アルコキシシラン（A5-2）である場合、下記式（2d）で表されるイソシアネート反応性基としてメルカプト基のみを有しているメルカプト基含有アルコキシシランを好適に用いることができる。

#### 【0062】

【化1】



(式(2a)～(2d)において、 $R^1$ 、 $R^2$ は、同一又は異なって、アルキル基を示し、 $R^3$ 、 $R^4$ はそれぞれアルキレン基を示し、 $R^5$ はアリール基、アルキル基又はシクロアルキル基を示す。また、 $m$ は1～3の整数である。なお、式(2b)における $R^3$ 及び $R^4$ のアルキレン基は、同一であってもよく、異なっているもよい。)

【0063】

前記式(2a)～(2d)において、 $R^1$ のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、*t*-ブチル基等の炭素数1～4程度のアルキル基が好適である。また、 $R^2$ のアルキル基としては、 $R^1$ のアルキル基と同様のアルキル基を用いることができるが、メチル基やエチル基が好ましい。 $R^3$ のアルキレン基としては、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基等の炭素数1～3程度のアルキレン基が好適である。

。また、 $R^4$ のアルキレン基としては、前記 $R^3$ のアルキレン基と同様に、炭素数1～3程度のアルキレン基を用いることができる。また、 $R^5$ において、アリール基としてはフェニル基を好適に用いることができ、アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、 $t$ -ブチル基等の炭素数1～4程度のアルキル基を好適に用いることができ、シクロアルキル基としてはシクロヘキシル基を好適に用いることができる。なお、 $m$ は1～3の整数である。

#### 【0064】

さらに具体的には、前記式(2a)で表されるイソシアネート反応性基として第1級アミノ基のみを有しているアミノ基含有アルコキシシランとしては、例えば、アミノメチルトリメトキシシラン、アミノメチルトリエトキシシラン、 $\beta$ -アミノエチルトリメトキシシラン、 $\beta$ -アミノエチルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルトリプロポキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルトリイソプロポキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルトリブトキシシラン等のアミノアルキルトリアルコキシシラン； $\beta$ -アミノエチルメチルジメトキシシラン、 $\beta$ -アミノエチルメチルジエトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルメチルジエトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルメチルジプロポキシシラン等の(アミノアルキル)アルキルジアルコキシシランやこれらに対応するアミノアルキルジアルキル(モノ)アルコキシシランなどが挙げられる。

#### 【0065】

前記式(2b)で表されるイソシアネート反応性基として第1級アミノ基及び第2級アミノ基を有しているアミノ基含有アルコキシシランとしては、例えば、 $N-\beta$ (アミノエチル)- $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 $N-\beta$ (アミノエチル)- $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン等の $N-$ (アミノアルキル)アミノアルキルトリアルコキシシラン； $N-\beta$ (アミノエチル)- $\gamma$ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 $N-\beta$ (アミノエチル)- $\gamma$ -アミノプロピルメチルジエトキシシラン等の $N-$ (アミノアルキル)アミノアルキルアルキルジアルコキシシランなどが挙げられる。

## 【0066】

また、前記式(2c)で表されるイソシアネート反応性基として第2級アミノ基のみを有しているアミノ基含有アルコキシシランとしては、例えば、N-フェニル-β-アミノエチルトリメトキシシラン、N-フェニル-β-アミノエチルトリエトキシシラン等のN-フェニル-β-アミノエチルトリアルコキシシラン；N-フェニル-γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-フェニル-γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-フェニル-γ-アミノプロピルトリプロポキシシラン、N-フェニル-γ-アミノプロピルトリブトキシシラン等のN-フェニル-γ-アミノプロピルトリアルコキシシランや、これらに対応するN-フェニルアミノアルキル(モノ又はジ)アルキル(ジ又はモノ)アルコキシシランの他、さらに、上記の置換基がフェニル基である第2級アミノ基を有するアミノ基含有アルコキシシランに対応するN-アルキルアミノアルキルトリアルコキシシラン(例えば、N-メチル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-エチル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-n-プロピル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-n-ブチル-アミノメチルトリメトキシシラン、N-n-ブチル-2-アミノエチルトリメトキシシラン、N-n-ブチル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-n-ブチル-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-n-ブチル-3-アミノプロピルトリプロポキシシランなど)や、N-アルキルアミノアルキル(モノ又はジ)アルキル(ジ又はモノ)アルコキシシランなどが挙げられる。

## 【0067】

本発明では、アミノ基含有アルコキシシラン(A5-1)としては、商品名「KBM6063」、同「X-12-896」、同「KBM576」、同「X-12-565」、同「X-12-580」、同「X-12-5263」、同「X-12-666」、同「KBM6123」、同「X-12-575」、同「X-12-577」、同「X-12-563B」、同「X-12-730」、同「X-12-562」、同「X-12-5202」、同「X-12-5204」、同「KBE9703」(以上、信越化学工業社製)なども用いることができる。従って、アミノ基含有アルコキシシラン(A5-1)としては、N-(5-アミノペンチル)

— $\gamma$ —アミノプロピルトリメトキシシラン、N— $\beta$  [N— $\beta$  (アミノエチル) アミノエチル] — $\gamma$ —アミノプロピルトリメトキシシラン、1, 2—ビス ( $\gamma$ —トリメトキシシリル—プロピルアミノ) エタン、ビス ( $\gamma$ —トリメトキシシリル—プロピル) アミン、N— $\beta$  (アミノエチル) — $\beta$  (4—アミノメチルフェニル) エチルトリメトキシシラン及びこれらに対応する炭化水素基 (アルキル基やアルキレン基など) の炭素数が異なるアルコキシシラン系化合物などや、第1級又は第2級アミノ基とともに他の基 (スチレン性不飽和基、オレフィン性不飽和基、カルボキシル基など) を有するアルコキシシラン系化合物、第1級又は第2級アミノ基を有するとともに塩の形態 (塩酸塩など) を有しているアルコキシシラン系化合物、第1級又は第2級アミノ基を有するとともにアルコキシシリル基を複数有しているアルコキシシラン系化合物も用いることができる。

#### 【0068】

なお、前記式 (2 d) で表されるイソシアネート反応性基としてメルカプト基含有アルコキシシランとしては、例えば、メルカプトメチルトリメトキシシラン、メルカプトメチルトリエトキシシラン、 $\beta$ —メルカプトエチルトリメトキシシラン、 $\beta$ —メルカプトエチルトリエトキシシラン、 $\gamma$ —メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ —メルカプトプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ —メルカプトプロピルトリプロポキシシラン、 $\gamma$ —メルカプトプロピルトリイソプロポキシシラン、 $\gamma$ —メルカプトプロピルトリブトキシシラン等のメルカプトアルキルトリアルコキシシラン； $\beta$ —メルカプトエチルメチルジメトキシシラン、 $\beta$ —メルカプトエチルメチルジエトキシシラン、 $\gamma$ —メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ —メルカプトプロピルメチルジエトキシシラン、 $\gamma$ —メルカプトプロピルメチルジプロポキシシラン等の (メルカプトアルキル) アルキルジアルコキシシランやこれらに対応するメルカプトアルキルジアルキル (モノ) アルコキシシランなどが挙げられる。

#### 【0069】

本発明では、イソシアネート反応性基含有アルコキシシラン (A5) としては、反応のし易さ、広く市販され入手のし易さなどの点から、アミノ基含有アルコキシシラン (A5-1) を好適に用いることができる。アミノ基含有アルコキシシラン

(A5-1) において、イソシアネート反応性基として少なくとも第1級アミノ基を有するアミノ基含有アルコキシシランとしては、例えば、N- $\beta$  (アミノエチル) - $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N- $\beta$  (アミノエチル) - $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N- $\beta$  (アミノエチル) - $\gamma$ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシランを好適に用いることができる。また、イソシアネート反応性基として第2級アミノ基のみを有するアミノ基含有アルコキシシランとしては、例えば、N-フェニル- $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-n-ブチル-3-アミノプロピルトリメトキシシランを好適に用いることができる。

#### 【0070】

さらにまた、アミノ基含有アルコキシシラン (A5-1) としては、前記に例示のような少なくとも第1級アミノ基 (特に、第1級アミノ基および第2級アミノ基) をイソシアネート反応性基として含有するアルコキシシラン化合物 (以下、「第1級アミノ基含有アルコキシシラン」と称する場合がある) と、不飽和カルボン酸エステル (A5-3) とが反応して得られた少なくとも第2級アミノ基をイソシアネート反応性基として含有するアルコキシシラン化合物 (以下、「エステル変成アミノ基含有アルコキシシラン (A5-4) 」と称する場合がある) であってもよい。エステル変成アミノ基含有アルコキシシラン (A5-4) としては、少なくとも第1級アミノ基を含有するアルコキシシラン化合物と、不飽和カルボン酸エステル (A5-3) との反応により得られる第2級アミノ基含有アルコキシシラン化合物が好適であり、特に、第1級アミノ基及び第2級アミノ基を含有するアルコキシシラン化合物と、不飽和カルボン酸エステル (A5-3) との反応により得られる第2級アミノ基含有アルコキシシラン化合物を好適に用いることができる。

#### 【0071】

このようなエステル変成アミノ基含有アルコキシシラン (A5-4) において、不飽和カルボン酸エステル (A5-3) としては、不飽和カルボン酸のカルボン酸基 (カルボキシル基) のうち少なくとも1つ (好ましくはすべて) がエステルの形態となっている化合物であれば、特に制限されない。不飽和カルボン酸エステル (A5-3) としては、不飽和1価カルボン酸エステルであってもよく、不飽和多価カ



ルボン酸エステル（例えば、不飽和 2 価カルボン酸エステルなど）であってもよい。不飽和カルボン酸エステル（A5-3）は単独で又は 2 種以上組み合わせて使用することができる。

#### 【0072】

不飽和カルボン酸エステル（A5-3）としては、炭素-炭素二重結合を形成している炭素原子に直接カルボキシル基又はそのエステル（例えば、アルコキシカルボニル基、シクロアルキルオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基など）が結合している化合物が好適である。このような化合物としては、例えば、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、クロトン酸エステル、イソクロトン酸エステル、2-ブテン酸エステル、3-メチル-2-ブテン酸エステル、2-ペンテン酸エステル、2-オクテン酸エステル等の他、桂皮酸エステル等の不飽和 1 価カルボン酸エステル；マレイン酸エステル（モノ又はジエステル）、フマル酸エステル（モノ又はジエステル）、イタコン酸エステル（モノ又はジエステル）等の不飽和 2 価カルボン酸のエステルなどが挙げられる。

#### 【0073】

不飽和カルボン酸エステル（A5-3）において、エステル部位としては、メチルエステル、エチルエステル、プロピルエステル、イソプロピルエステル、ブチルエステル、イソブチルエステル、s-ブチルエステル、t-ブチルエステル、ペンチルエステル、イソペンチルエステル、ヘキシルエステル、ヘプチルエステル、オクチルエステル、2-エチルヘキシルエステル、ノニルエステル、デシルエステル、イソデシルエステル、ウンデシルエステル、ドデシルエステル、トリデシルエステル、テトラデシルエステル、ヘキサデシルエステル、オクタデシルエステル等の脂肪族炭化水素によるエステル（アルキルエステルなど）；シクロヘキシルエステル、イソボルニルエステル、ボルニルエステル、ジシクロペンタジエニルエステル、ジシクロペンタニルエステル、ジシクロペンテニルエステル、トリシクロデカニルエステル等の脂環式炭化水素によるエステル（シクロアルキルエステルなど）；フェニルエステル、ベンジルエステル等の芳香族炭化水素によるエステル（アリールエステルなど）などが挙げられる。なお、エステル部位を複数有する場合、それぞれのエステル部位は、同一であってもよく異なってい

てもよい。

#### 【0074】

不飽和カルボン酸エステル (A5-3) としては、前記例示の不飽和カルボン酸エステルの中でもアクリル酸エステル、メタクリル酸エステル (以下、これらを「(メタ) アクリル酸エステル」と総称する場合がある)、マレイン酸ジエステルを好適に用いることができる。より具体的には、(メタ) アクリル酸エステルとしては、例えば、(メタ) アクリル酸メチル、(メタ) アクリル酸エチル、(メタ) アクリル酸ブチル、(メタ) アクリル酸ヘキシル、(メタ) アクリル酸オクチル、(メタ) アクリル酸 2-エチルヘキシル、(メタ) アクリル酸ドデシル、(メタ) アクリル酸オクタデシル等の (メタ) アクリル酸アルキルエステルなどが挙げられる。またマレイン酸ジエステルには、例えば、マレイン酸ジメチル、マレイン酸ジエチル、マレイン酸ジブチル、マレイン酸ジヘキシル、マレイン酸ジオクチル、マレイン酸ジ (2-エチルヘキシル)、マレイン酸ジドデシル、マレイン酸ジオクタデシル等のマレイン酸ジアルキルエステルなどが含まれる。

#### 【0075】

より具体的には、第1級アミノ基含有アルコキシシランと、不飽和カルボン酸エステル (A5-3) とが反応して得られた少なくとも第2級アミノ基をイソシアネート反応性基として含有するアルコキシシラン化合物[エステル変成アミノ基含有アルコキシシラン (A5-4)] としては、不飽和カルボン酸エステル (A5-3) の炭素-炭素二重結合における  $\beta$  位の炭素原子が、第1級アミノ基含有アルコキシシランにおけるアミノ基の窒素原子に少なくとも結合した化合物等が挙げられる。すなわち、エステル変成アミノ基含有アルコキシシラン (A5-4) は、第1級アミノ基含有アルコキシシランにおけるアミノ基の窒素原子が、不飽和カルボン酸エステル (A5-3) の不飽和結合 (炭素-炭素二重結合) に対してマイケル付加反応を行うことにより得られる化合物である。該反応は、溶媒の存在下又は非存在下で行うことができる。また、反応に際しては加熱や加圧を行ってもよい。

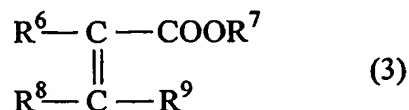
#### 【0076】

具体的には、エステル変成アミノ基含有アルコキシシラン (A5-4) としては、例えば、第1級アミノ基含有アルコキシシランが前記式 (2a) で表されるイソ

シアネート反応性基として第1級アミノ基のみを有するアルコキシシラン化合物であり、不飽和カルボン酸エステル (A5-3) が下記式 (3) で表される不飽和カルボン酸エステルである場合、下記式 (4) で表すことができる。

【0077】

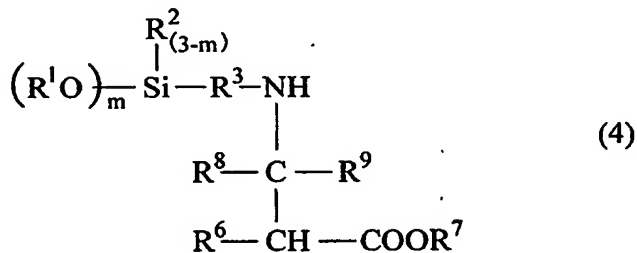
【化2】



(式 (3) において、 $\text{R}^6$ 、 $\text{R}^8$ は、同一又は異なって、水素原子又はアルキル基を示す。 $\text{R}^7$ はアルキル基、アリール基又はシクロアルキル基を示す。 $\text{R}^9$ は水素原子、アルキル基、アリール基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、シクロアルキルオキシカルボニル基を示す。)

【0078】

【化3】



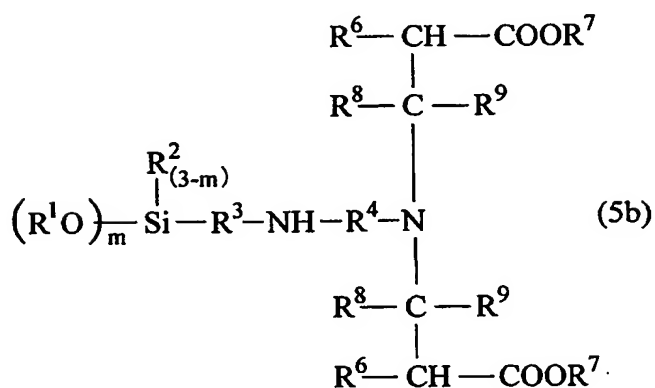
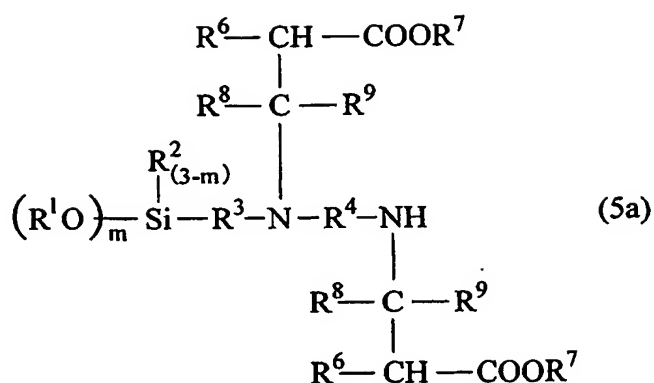
(式 (4) において、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ 、 $\text{R}^6 \sim \text{R}^9$ および $m$ は前記に同じ。)

【0079】

また、エステル変成アミノ基含有アルコキシシラン (A5-4) としては、例えば、第1級アミノ基含有アルコキシシランが前記式 (2b) で表されるイソシアネート反応性基として第1級アミノ基及び第2級アミノ基を有するアルコキシシラン化合物であり、不飽和カルボン酸エステル (A5-3) が前記式 (3) で表される不飽和カルボン酸エステルである場合、下記式 (5a) 又は下記式 (5b) で表すことができる。

【0080】

【化4】



(式 (5 a) 及び (5 b) において、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ 、 $\text{R}^6 \sim \text{R}^9$  および  $m$  は前記に同じ。)

【0081】

前記式 (3)、(4)、(5 a) および (5 b) において、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$  および  $m$  は前記と同様である。具体的には、 $\text{R}^1$  のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、 $t$ -ブチル基等の炭素数 1～4 程度のアルキル基が好適である。また、 $\text{R}^2$  のアルキル基としては、 $\text{R}^1$  のアルキル基と同様のアルキル基を用いることができるが、メチル基やエチル基が好ましい。 $\text{R}^3$  のアルキレン基としては、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基等の炭素数 1～3 程度のアルキレン基が好適である。また、 $\text{R}^4$  のアルキレン基としては、前記  $\text{R}^3$  のアルキレン基と同様に、炭素数 1～

3 程度のアлкиレン基を用いることができる。なお、 $m$  は 1 ～ 3 の整数である。

#### 【0082】

また、 $R^6$  のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基等の炭素数 1 ～ 2 程度のアルキル基などが挙げられる。 $R^7$  のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、イソブチル基、 $t$ -ブチル基、ヘキシル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基等の炭素数 1 ～ 20 程度のアルキル基が挙げられる。また、 $R^7$  のアリール基としては、フェニル基が挙げられ、 $R^7$  のシクロアルキル基としてはシクロヘキシル基などが挙げられる。 $R^8$  のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、イソブチル基、 $t$ -ブチル基、ヘキシル基等の炭素数 1 ～ 6 程度のアルキル基が挙げられる。さらにまた、 $R^9$  のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基等の炭素数 1 ～ 2 程度のアルキル基などが挙げられる。 $R^9$  のアリール基としては、フェニル基が挙げられる。また、 $R^9$  のアルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、シクロアルキルオキシカルボニル基において、アルキル基部位、アリール基部位、シクロアルキル基部位としては、前記  $R^7$  で例示のアルキル基、アリール基、シクロアルキル基が好適に用いられる。

#### 【0083】

本発明では、アミノ基含有アルコキシシラン (A5) としては、少なくとも第 2 級アミノ基を含有しているアルコキシシラン化合物 [なかでも、前記式 (4)、前記式 (5 a) や前記式 (5 b) で表されるようなエステル変成アルコキシシラン (A5-4) ] が好適である。

#### 【0084】

##### [アミン系鎖延長剤 (A6) ]

アミン系鎖延長剤 (A6) としては、分子内に第 3 級アミノ基以外のアミノ基 (第 1 級アミノ基や第 2 級アミノ基など) を 1 つ有するアミン系化合物であってもよいが、分子内に第 3 級アミノ基以外のアミノ基を複数有するポリアミンを好適に用いることができる。このようなポリアミンの分子内における第 3 級アミノ基以外のアミノ基 (官能性アミノ基) の数は、少なくとも 2 つであれば特に制限されないが、例えば、2 ～ 6 (好ましくは 2 ～ 4、さらに好ましくは 2 ～ 3) の範

囲から選択することができる。アミン系鎖延長剤 (A6) には、例えば、脂肪族ポリアミン、脂環式ポリアミン、芳香族ポリアミン、芳香脂肪族ポリアミン、ヒドラジン及びその誘導体などが含まれる。アミン系鎖延長剤 (A6) は単独で又は2種以上組み合わせて使用することができる。

#### 【0085】

具体的には、アミン系鎖延長剤 (A6) において、脂肪族ポリアミンとしては、例えば、エチレンジアミン、1, 3-トリメチレンジアミン、1, 4-テトラメチレンジアミン、1, 3-ペンタメチレンジアミン、1, 5-ペンタメチレンジアミン、1, 6-ヘキサメチレンジアミン、1, 2-プロピレンジアミン、1, 2-ブチレンジアミン、2, 3-ブチレンジアミン、1, 3-ブチレンジアミン、2-メチル-1, 5-ペンタメチレンジアミン、3-メチル-1, 5-ペンタメチレンジアミン、2, 4, 4-トリメチル-1, 6-ヘキサメチレンジアミン、2, 2, 4-トリメチル-1, 6-ヘキサメチレンジアミン等の脂肪族ジアミンの他、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ペンタエチレンヘキサミンなどが挙げられる。

#### 【0086】

脂環式ポリアミンとしては、例えば、1, 3-シクロペンタンジアミン、1, 4-シクロヘキサンジアミン、1, 3-シクロヘキサンジアミン、1-アミノ-3-アミノメチル-3, 5, 5-トリメチルシクロヘキサン、1-アミノ-1-メチル-4-アミノメチルシクロヘキサン、1-アミノ-1-メチル-3-アミノメチルシクロヘキサン、4, 4'-メチレンビス (シクロヘキシルアミン)、4, 4'-メチレンビス (3-メチル-シクロヘキシルアミン)、メチル-2, 3-シクロヘキサンジアミン、メチル-2, 4-シクロヘキサンジアミン、メチル-2, 6-シクロヘキサンジアミン、1, 3-ビス (アミノメチル) シクロヘキサン、1, 4-ビス (アミノメチル) シクロヘキサン、イソホロンジアミン、ノルボルナンジアミン等の脂環式ジアミンなどが挙げられる。

#### 【0087】

芳香族ポリアミンとしては、m-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、2, 4-トリレンジアミン、2, 6-トリレンジアミン、ナフチレン-1,

4-ジアミン、ナフチレン-1, 5-ジアミン、4, 4'-ジフェニルジアミン、4, 4'-ジフェニルメタンジアミン、2, 4'-ジフェニルメタンジアミン、4, 4'-ジフェニルエーテルジアミン、2-ニトロジフェニル-4, 4'-ジアミン、2, 2'-ジフェニルプロパン-4, 4'-ジアミン、3, 3'-ジメチルジフェニルメタン-4, 4'-ジアミン、4, 4'-ジフェニルプロパングジアミン、3, 3'-ジメトキシジフェニル-4, 4'-ジアミン等の芳香族ジアミンなどが挙げられる。

#### 【0088】

芳香脂肪族ポリアミンとしては、例えば、1, 3-キシリレンジアミン、1, 4-キシリレンジアミン、 $\alpha$ ,  $\alpha$ ,  $\alpha'$ ,  $\alpha'$ -テトラメチル-1, 3-キシリレンジアミン、 $\alpha$ ,  $\alpha$ ,  $\alpha'$ ,  $\alpha'$ -テトラメチル-1, 4-キシリレンジアミン、 $\omega$ ,  $\omega'$ -ジアミノ-1, 4-ジエチルベンゼン、1, 3-ビス(1-アミノ-1-メチルエチル)ベンゼン、1, 4-ビス(1-アミノ-1-メチルエチル)ベンゼン、1, 3-ビス( $\alpha$ ,  $\alpha$ -ジメチルアミノメチル)ベンゼン等の芳香脂肪族ジアミンなどが挙げられる。

#### 【0089】

ヒドラジン及びその誘導体としては、例えば、ヒドラジンや、ジヒドラジド系化合物などが挙げられる。ジヒドラジド系化合物には、例えば、カルボジヒドラジド(カルボヒドラジド)、シュウ酸ジヒドラジド、マロン酸ジヒドラジド、コハク酸ジヒドラジド、グルタル酸ジヒドラジド、アジピン酸ジヒドラジドなどの脂肪族ジカルボン酸ジヒドラジド類；イソフタル酸ジヒドラジド、テレフタル酸ジヒドラジドなどの芳香族ジカルボン酸ジヒドラジド類；1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸ジヒドラジドなどの脂環式ジカルボン酸ジヒドラジド類などが含まれる。

#### 【0090】

アミン系鎖延長剤(A6)としては、エチレンジアミン、1, 3-ペンタメチレンジアミン、1, 6-ヘキサメチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、4, 4'-メチレンビス(シクロヘキシルアミン)、4, 4'-メチレンビス(3-メチル-シクロヘキシルアミン)、1, 3-ビス(アミ

ノメチル) シクロヘキサン、イソホロンジアミン、ノルボルナンジアミン、1, 3-キシリレンジアミン等の脂肪族、脂環式及び芳香脂肪族ポリアミンや、ヒドラジン、カルボジヒドラジド等のヒドラジン及びその誘導体を好適に用いることができる。

#### 【0091】

[アニオン性基及び第3級アミノ基含有アルコキシシリル基末端ウレタンプレポリマー (A) ]

アニオン性基及び第3級アミノ基含有アルコキシシリル基末端ウレタンプレポリマー (A) は、前述のように、ポリオール (A1)、ポリオール (A2)、第3級アミノ基含有イソシアネート反応性化合物 (A3)、ポリイソシアネート (A4)、イソシアネート反応性基含有アルコキシシラン (A5)、およびアミン系鎖延長剤 (A6) の反応生成物であり、分子内にポリオール (A2) に由来するアニオン性基と、分子内に第3級アミノ基含有イソシアネート反応性化合物 (A3) に由来する第3級アミノ基と、主鎖の末端にイソシアネート反応性基含有アルコキシシラン (A5) に由来するアルコキシシリル基と、さらに、ポリイソシアネート (A4) に由来するイソシアネート基とアミン系鎖延長剤 (A6) のアミノ基との反応による尿素結合部位を有するウレタンプレポリマーである。さらに、アニオン性基及び第3級アミノ基含有アルコキシシリル基末端ウレタンプレポリマー (A) は、必要に応じて、イソシアネート反応性基含有アルコキシシラン (A5) に係る不飽和カルボン酸エステルに由来する側鎖 [エステル基 (エステル結合を有する基) ] を有している。

#### 【0092】

アニオン性基及び第3級アミノ基含有アルコキシシリル基末端ウレタンプレポリマー (A) としては、例えば、ポリオール (A1)、ポリオール (A2)、第3級アミノ基含有イソシアネート反応性化合物 (A3)、およびポリイソシアネート (A4) の反応により得られるアニオン性基及び第3級アミノ基含有ウレタンプレポリマーと、イソシアネート反応性基含有アルコキシシラン (A5) との反応により、前記アニオン性基及び第3級アミノ基含有ウレタンプレポリマーの末端のイソシアネート基が部分的にアルコキシシリル化されて得られる末端部分的アルコキ



シシリル化アニオン性基及び第3級アミノ基含有ウレタンプレポリマーを、さらにアミン系鎖延長剤 (A6) により、前記末端部分的アルコキシシリル化アニオン性基及び第3級アミノ基含有ウレタンプレポリマー中の残存しているイソシアネート基と、前記アミン系鎖延長剤 (A6) のアミノ基とを反応させて鎖延長したアルコキシシリル化アニオン性基及び第3級アミノ基含有ウレタンプレポリマーであってもよい。

#### 【0093】

より具体的には、アニオン性基及び第3級アミノ基含有ウレタンプレポリマーは、ポリオール (A1)、ポリオール (A2)、第3級アミノ基含有イソシアネート反応性化合物 (A3)、およびポリイソシアネート (A4) の反応生成物であり、該反応は、ポリオール化合物とポリイソシアネート化合物とを反応させてウレタンプレポリマーを調製する公知乃至慣用の方法に準じて行うことができる。該アニオン性基及び第3級アミノ基含有ウレタンプレポリマーとしては、末端がイソシアネート基となっているものが好ましい。

#### 【0094】

なお、ポリオール (A1)、ポリオール (A2)、第3級アミノ基含有イソシアネート反応性化合物 (A3)、およびポリイソシアネート (A4) を混合又は反応する際には、反応促進のために重合触媒を用いることができる。また、反応又は混合は溶媒中で行うことができる。

#### 【0095】

また、アニオン性基及び第3級アミノ基含有ウレタンプレポリマーと、イソシアネート反応性基含有アルコキシシラン (A5) との反応は、両者を混合し、必要に応じて加熱することにより行うことができる。このようなアニオン性基及び第3級アミノ基含有ウレタンプレポリマーと、イソシアネート反応性基含有アルコキシシラン (A5) との反応により、前記アニオン性基及び第3級アミノ基含有ウレタンプレポリマーの末端のイソシアネート基がアルコキシシリル化されて、末端部分的アルコキシシリル化アニオン性基含有ウレタンプレポリマーを調製することができる。なお、この混合又は反応に際しては、前述のように重合触媒を用いることができる。また、前記混合又は反応に際しては、溶媒を用いることがで

きる。

#### 【0096】

前記重合触媒としては、例えば、ポリオール化合物とポリイソシアネート化合物とを反応させる際に用いられる公知乃至慣用の重合触媒（硬化触媒）を用いることができる。より具体的には、重合触媒としては、有機錫化合物、金属錯体、アミン化合物などの塩基性化合物、有機燐酸化合物などが挙げられる。有機錫化合物には、例えば、ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫マレート、ジブチル錫フタレート、オクチル酸第一錫、ジブチル錫メトキシド、ジブチル錫ジアセチルアセテート、ジブチル錫ジバーサテートなどが含まれる。また、金属錯体としては、テトラブチルチタネート、テトライソプロピルチタネート、トリエタノールアミンチタネート等のチタネート化合物類；オクチル酸鉛、ナフテン酸鉛、ナフテン酸ニッケル、ナフテン酸コバルト等のカルボン酸金属塩；アルミニウムアセチルアセトナート錯体、バナジウムアセチルアセトナート錯体等の金属アセチルアセトナート錯体などが挙げられる。さらに、アミン化合物等の塩基性化合物には、例えば、 $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン等のアミノシラン類；テトラメチルアンモニウムクロライド、ベンザルコニウムクロライド等の第四級アンモニウム塩類；三共エアプロダクツ社製の商品名「DABCO」シリーズや「DABCO BL」シリーズ、1, 8-ジアザビシクロ [5. 4. 0] ウンデセ-7-エン等の複数の窒素原子を含む直鎖或いは環状の第三級アミン又は第四級アンモニウム塩などが含まれる。さらにまた、有機燐酸化合物としては、モノメチル燐酸、ジ- $n$ -ブチル燐酸、燐酸トリフェニル等が挙げられる。

#### 【0097】

さらに、前記末端部分的アルコキシシリル化アニオン性基及び第3級アミノ基含有ウレタンプレポリマーと、アミン系鎖延長剤（A6）との反応は、両者を混合し、必要に応じて加熱することにより行うことができる。該反応により、前記末端部分的アルコキシシリル化アニオン性基及び第3級アミノ基含有ウレタンプレポリマー中の残存している末端のイソシアネート基と、前記アミン系鎖延長剤（A6）のアミノ基とが反応して、前記末端部分的アルコキシシリル化アニオン性基

及び第3級アミノ基含有ウレタンプレポリマーが鎖延長されて、アルコキシシリル化アニオン性基及び第3級アミノ基含有ウレタンプレポリマーであるアニオン性基及び第3級アミノ基含有アルコキシシリル基末端ウレタンプレポリマー（A）を調製することができる。この混合又は反応に際しては、前述と同様に重合触媒を加えることができる。重合触媒としては、例えば、ポリオール化合物とポリイソシアネート化合物とを反応させる際に用いられる公知乃至慣用の重合触媒（硬化触媒）を用いることができる。

#### 【0098】

特に、前記末端部分的アルコキシシリル化アニオン性基及び第3級アミノ基含有ウレタンプレポリマーと、アミン系鎖延長剤（A6）との混合又は反応は、前記末端部分的アルコキシシリル化アニオン性基及び第3級アミノ基含有ウレタンプレポリマー又はその反応混合物〔塩基性化合物（B）が含まれていてもよい〕の水（C）への分散前、分散中または分散後のいずれであってもよいが、分散中又は分散後が好ましい。すなわち、末端部分的アルコキシシリル化アニオン性基及び第3級アミノ基含有ウレタンプレポリマーを水（C）に分散させる際に、アミン系鎖延長剤（A6）を水（C）とともに添加するか、又は水（C）に分散させた後に、アミン系鎖延長剤（A6）を添加して混合して、末端部分的アルコキシシリル化アニオン性基及び第3級アミノ基含有ウレタンプレポリマーと、アミン系鎖延長剤（A6）とを反応させることが好ましい。

#### 【0099】

このようにして、アニオン性基及び第3級アミノ基含有アルコキシシリル基末端ウレタンプレポリマー（A）が調製されうる。なお、これらの混合に際しては、各成分の混合順序は問わない。しかし、アニオン性基及び第3級アミノ基含有アルコキシシリル基末端ウレタンプレポリマー（A）を効率よく得るためには、まず、ポリオール（A1）、ポリオール（A2）及び第3級アミノ基含有イソシアネート反応性化合物（A3）の混合物に、ポリイソシアネート（A4）を加え、さらに必要に応じて重合触媒を加えて反応させて、アニオン性基及び第3級アミノ基含有ウレタンプレポリマーを調製した後に、該反応混合液にイソシアネート反応性基含有アルコキシシラン（A5）を加えて反応させることにより、末端部分的アル

コキシシリル化アニオン性基及び第3級アミノ基含有ウレタンプレポリマーを調製し、さらにその後に、アミン系鎖延長剤 (A6) を水 (C) とともに加えて、末端部分的アルコキシシリル化アニオン性基及び第3級アミノ基含有ウレタンプレポリマーを水に分散させる際に、末端部分的アルコキシシリル化アニオン性基及び第3級アミノ基含有ウレタンプレポリマーをアミン系鎖延長剤 (A6) により鎖延長させて、アルコキシシリル化アニオン性基及び第3級アミノ基含有ウレタンプレポリマーを調製することが好ましい。

#### 【0100】

アニオン性基及び第3級アミノ基含有アルコキシシリル基末端ウレタンプレポリマー (A) において、ポリオール (A1)、ポリオール (A2)、第3級アミノ基含有イソシアネート反応性化合物 (A3)、ポリイソシアネート (A4)、イソシアネート反応性基含有アルコキシシラン (A5)、アミン系鎖延長剤 (A6) の各成分の割合は特に制限されない。例えば、ポリイソシアネート (A4) と、ポリオール (A1)、ポリオール (A2) および第3級アミノ基含有イソシアネート反応性化合物 (A3) との割合としては、ポリイソシアネート (A4) におけるイソシアネート基／ポリオール (A1)、ポリオール (A2) および第3級アミノ基含有イソシアネート反応性化合物 (A3) におけるヒドロキシル基を含むイソシアネート反応性基 (NCO/NCO反応性基) (当量比) が、1より大きく2.0以下 (好ましくは1.02~1.5、さらに好ましくは1.05~1.4) となるような範囲から選択することができる。該NCO/NCO反応性基の比が大きすぎると (例えば、2.0 (当量比) を越えると)、延長する際の反応 (架橋反応) の制御が困難になり、分散性が低下する。一方、該NCO/NCO反応性基の比が小さすぎると (例えば、1以下 (当量比) であると)、鎖延長とシリル基導入が充分にできなくなり、タック発現までの時間が長くなるだけでなく、物性も低下する。

#### 【0101】

あるいは、ポリイソシアネート (A4) は、アニオン性基及び第3級アミノ基含有ウレタンプレポリマー中のイソシアネート基の含有量が、0.3~7.0質量% (好ましくは0.4~4.0質量%、さらに好ましくは0.5~3.0質量%) となるような割合で含まれていてもよい。イソシアネート基の含有量は、多す

ぎると（例えば、7.0質量%を越えると）、鎖延長する際の反応（架橋反応）の制御が困難になり、分散性が低下する。一方、イソシアネート基の含有量が、少なすぎると（例えば、0.3質量%未満であると）、反応時間が非常に長くなり、さらに、鎖延長とシリル基導入が充分にできなくなり、耐水性が低下し、さらに硬化速度も遅くなる。

#### 【0102】

ポリオール (A2) は、アニオン性基及び第3級アミノ基含有アルコキシシリル基末端ウレタンプレポリマー (A) 中のアニオン性基の含有量が、 $0.4\text{ meq/g}$  以上（例えば、 $0.4\sim 0.7\text{ meq/g}$ 、好ましくは $0.4\sim 0.6\text{ meq/g}$ ）となるような割合で含まれていることが好ましい。該アニオン性基の含有量が多すぎると、シリル化ウレタン系水性組成物の粘度が高くなり作業性が低下するとともに、硬化後の耐水性も低下する。一方、該アニオン性基の含有量が少なすぎると（例えば、 $0.4\text{ meq/g}$  未満であると）、シリル化ウレタン系水性組成物中の樹脂成分の分散安定性が低下するとともに、タック力が低下する。

#### 【0103】

第3級アミノ基含有イソシアネート反応性化合物 (A3) は、アニオン性基及び第3級アミノ基含有アルコキシシリル基末端ウレタンプレポリマー (A) 中の第3級アミノ基の含有量が、 $0.15\text{ meq/g}$  以上（例えば、 $0.15\sim 0.8\text{ meq/g}$ 、好ましくは $0.15\sim 0.6\text{ meq/g}$ ）となるような割合で含まれていることが好ましい。該第3級アミノ基の含有量が多すぎると、アニオン性基及び第3級アミノ基含有アルコキシシリル基末端ウレタンプレポリマー (A) やシリル化ウレタン系水性組成物の粘度が高くなり作業性が低下する。一方、該第3級アミノ基の含有量が少なすぎると（例えば、 $0.15\text{ meq/g}$  未満であると）、アニオン性基及び第3級アミノ基含有アルコキシシリル基末端ウレタンプレポリマー (A) のタック力が低下し、タック力発現に要する時間が長くなり、初期接着性が低下する。

#### 【0104】

イソシアネート反応性基含有アルコキシシラン (A5) は、アニオン性基及び第

3級アミノ基含有アルコキシシリル基末端ウレタンプレポリマー (A) 中のケイ素原子の含有量が、例えば、 $0.05 \sim 0.4 \text{ meq/g}$  (好ましくは  $0.05 \sim 0.3 \text{ meq/g}$ ) となるような割合で含まれていることが好ましい。該ケイ素含有量が多すぎると (例えば、 $0.4 \text{ meq/g}$  を越えると)、プレポリマーの分子量が小さくなることによりタック力が小さくなり、タック力の発現に要する時間が長くなる傾向がある。一方、少なすぎると (例えば、 $0.05 \text{ meq/g}$  未満であると)、プレポリマーの分子量が大きくなりすぎて、タック発現時の皮膜物性が硬くなることによって、濡れが悪くなり、逆にタック力が低下し、さらに、タック保持時間も短くなる。ケイ素含有量 (プレポリマーの分子量) をコントロールすることにより、タック力、タック発現までの時間、タック保持時間をコントロールできる。

#### 【0105】

なお、不飽和カルボン酸エステル (A5-3) が用いられている場合、その使用量は、エステル変成アミノ基含有アルコキシシラン (A5-4) が、少なくとも第2級アミノ基を1つ残す量であることが望ましい。例えば、第1級アミノ基含有アルコキシシランにおける第1級アミノ基及び第2級アミノ基1モルに対して  $0.8 \sim 2$  モル程度の範囲から選択することができる。なお、不飽和カルボン酸エステル (A5-3) は、少なくとも第2級アミノ基が残存するような条件で反応させて用いることができる。

#### 【0106】

アミン系鎖延長剤 (A6) の使用量は、アニオン性基及び第3級アミノ基含有ウレタンプレポリマーと、イソシアネート反応性基含有アルコキシシラン (A5) との反応により得られる末端部分的アルコキシシリル化アニオン性基及び第3級アミノ基含有ウレタンプレポリマーにおける末端のイソシアネート基 (アルコキシシリル化されずに残存している末端のイソシアネート基) と当量であることが好ましいが、例えば、該イソシアネート基1当量に対して  $0.5 \sim 1.0$  当量の範囲から選択してもよい。

#### 【0107】

本発明では、アニオン性基及び第3級アミノ基含有アルコキシシリル基末端ウ

レタンプレポリマー (A) は、分子中に含まれるアニオン性基と第3級アミノ基との割合が、第3級アミノ基／アニオン性基 (モル比) = 0.2 ~ 1 (好ましくは 0.3 ~ 0.9) となっていることが好ましい。アニオン性基及び第3級アミノ基含有アルコキシシリル基末端ウレタンプレポリマー (A) におけるアニオン性基と第3級アミノ基との割合が、第3級アミノ基／アニオン性基 (モル比) = 0.2 ~ 1 であると、タック力発現に要する時間を効果的に短縮させることができ、タック力を高めることができる。

#### 【0108】

また、アニオン性基及び第3級アミノ基含有アルコキシシリル基末端ウレタンプレポリマー (A) は、分子中に含まれる第3級アミノ基とアルコキシシリル基との割合が、第3級アミノ基／アルコキシシリル基 (モル比) = 1.0 ~ 5.5 (好ましくは 1.5 ~ 5.5、さらに好ましくは 1.6 ~ 4.0) となっていることが好ましい。アニオン性基及び第3級アミノ基含有アルコキシシリル基末端ウレタンプレポリマー (A) における第3級アミノ基とアルコキシシリル基との割合を、第3級アミノ基／アルコキシシリル基 (モル比) = 1.0 ~ 5.5 とすることにより (ポリマーの分子量と、ポリマーの分子間の相互作用とを調節することにより)、タック力発現に要する時間を効果的に短縮させることができ、初期接着性を高めることができる。

#### 【0109】

このように、本発明では、アニオン性基及び第3級アミノ基含有アルコキシシリル基末端ウレタンプレポリマー (A) の分子中に含まれるアニオン性基と第3級アミノ基との割合や、第3級アミノ基とアルコキシシリル基との割合 (特にアニオン性基、第3級アミノ基およびアルコキシシリル基の割合) をコントロールすることにより、水がわずかに飛散しただけで、アニオン性基と第3級アミノ基との相互作用が急激に高まり、さらに、シラノール基同士が縮合し、急速にゲル化することにより、タック発現までの時間が従来の水性接着剤に比べ大幅に短縮でき、さらに、優れたタック力を発現することができる。つまり、アニオン性基、第3級アミノ基、シリル基の相乗効果により優れた性能が発揮される。

#### 【0110】

## 〔塩基性化合物 (B) 〕

塩基性化合物 (B) としては、塩基性無機化合物であってもよく、塩基性有機化合物であってもよい。塩基性化合物 (B) は単独で又は2種以上組み合わせて使用することができる。塩基性無機化合物としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属水酸化物；炭酸ナトリウム、炭酸カリウム等のアルカリ金属炭酸塩；炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム等のアルカリ金属炭酸水素塩；酢酸ナトリウム、酢酸カリウム等のアルカリ金属酢酸塩などのアルカリ金属化合物や、水酸化マグネシウム等のアルカリ土類金属水酸化物；炭酸マグネシウム等のアルカリ土類金属炭酸塩などのアルカリ土類金属化合物の他、アンモニアを好適に用いることができる。

## 【0111】

一方、塩基性有機化合物としては、例えば、脂肪族アミン、芳香族アミン、塩基性含窒素複素環化合物などのアミン系化合物を好適に用いることができる。脂肪族アミンとしては、例えば、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリイソプロピルアミン、トリブチルアミン、トリイソブチルアミン、トリ $s$ -ブチルアミン、トリ $t$ -ブチルアミン、トリペンチルアミン、トリヘキシルアミンなどのトリアルキルアミン；ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジブチルアミンなどのジアルキルアミン；メチルアミン、エチルアミン、ブチルアミンなどのモノアルキルアミン；トリメタノールアミン、トリエタノールアミン、トリプロパノールアミン、トリイソプロパノールアミン、トリブタノールアミン、トリペンタノールアミン、トリイソペンタノールアミン、トリヘキサノールアミンなどのトリアルコールアミン；ジメタノールアミン、ジエタノールアミンなどのジアルコールアミン；メタノールアミン、エタノールアミンなどのモノアルコールアミンなどの他、エチレンジアミン、ジエチレントリアミンなどが挙げられる。芳香族アミンには、例えば、 $N$ 、 $N$ -ジメチルアニリンなどが含まれる。塩基性含窒素複素環化合物としては、例えば、モルホリン、ピペリジン、ピロリジンなどの環状アミンの他、ピリジン、 $\alpha$ -ピコリン、 $\beta$ -ピコリン、 $\gamma$ -ピコリン、キノリン、 $N$ -メチルモルホリンなどが挙げられる。

## 【0112】



本発明では、塩基性化合物（B）としては、アンモニアやアミン系化合物を好適に用いることができる。アミン系化合物の中でも、トリアルキルアミンやトリアルコールアミンなどの第三級アミン化合物が好適である。

#### 【0113】

##### [水（C）]

本発明では、水（C）としては、水道水、イオン交換水や純水などを用いることができる。

#### 【0114】

##### [シリル化ウレタン系水性組成物]

本発明のシリル化ウレタン系水性組成物は、アニオン性基及び第3級アミノ基含有アルコキシシリル基末端ウレタンプレポリマー（A）と、塩基性化合物（B）と、水（C）とからなっている。具体的には、シリル化ウレタン系水性組成物は、アニオン性基及び第3級アミノ基含有アルコキシシリル基末端ウレタンプレポリマー（A）、塩基性化合物（B）及び水（C）の混合物であってもよく、該混合によりアニオン性基及び第3級アミノ基含有アルコキシシリル基末端ウレタンプレポリマー（A）と、塩基性化合物（B）及び水（C）とが反応した反応生成物を含む反応組成物であってもよい。アニオン性基及び第3級アミノ基含有アルコキシシリル基末端ウレタンプレポリマー（A）と、塩基性化合物（B）との反応としては、アニオン性基及び第3級アミノ基含有アルコキシシリル基末端ウレタンプレポリマー（A）におけるアニオン性基が塩基性化合物（B）により部分的に又は全体的に中和される中和反応が挙げられる。すなわち、アニオン性基及び第3級アミノ基含有アルコキシシリル基末端ウレタンプレポリマー（A）と、塩基性化合物（B）との反応により、アニオン性基及び第3級アミノ基含有アルコキシシリル基末端ウレタンプレポリマー（A）におけるアニオン性基が塩となっている。

#### 【0115】

一方、アニオン性基及び第3級アミノ基含有アルコキシシリル基末端ウレタンプレポリマー（A）と、水（C）との反応としては、アニオン性基及び第3級アミノ基含有アルコキシシリル基末端ウレタンプレポリマー（A）における末端の

アルコキシシリル基が水 (C) により加水分解される加水分解反応が挙げられる。すなわち、アニオン性基及び第3級アミノ基含有アルコキシシリル基末端ウレタンプレポリマー (A) と、水 (C) との反応により、アニオン性基及び第3級アミノ基含有アルコキシシリル基末端ウレタンプレポリマー (A) における末端のアルコキシシリル基が部分的に又は全体的にシラノール基及び／又はシロキサン結合となっている。すなわち、アニオン性基及び第3級アミノ基含有アルコキシシリル基末端ウレタンプレポリマー (A) における末端のアルコキシシリル基のうち少なくとも1つのアルコキシシリル基が水 (C) との加水分解反応の影響を受けている。なお、シラノール基とは、少なくとも1つのヒドロキシル基を有するケイ素原子からなる基のことを意味しており、アルコキシ基などの置換基を有していてもよい。

#### 【0116】

従って、前記アニオン性基及び第3級アミノ基含有アルコキシシリル基末端ウレタンプレポリマー (A) と、塩基性化合物 (B) 及び水 (C) とが反応した反応生成物としては、アニオン性基及び第3級アミノ基含有アルコキシシリル基末端ウレタンプレポリマー (A) におけるアニオン性基が塩基性化合物 (B) により中和されてアニオン性基の塩となっており、且つ末端のアルコキシシリル基が部分的に又は全体的に水 (C) により加水分解されてシラノール基及び／又はシロキサン結合となっている水性シラノール化ウレタンプレポリマーが挙げられる。すなわち、本発明では、シリル化ウレタン系水性組成物としては、前記水性シラノール化ウレタンプレポリマーを含む水性シリル化ウレタン系組成物であることが好ましい。

#### 【0117】

このように、本発明では、シリル化ウレタン系水性組成物は、アニオン性基及び第3級アミノ基含有アルコキシシリル基末端ウレタンプレポリマー (A) と、塩基性化合物 (B) と、水 (C) とを混合して調製することができ、その混合の順序は特に制限されない。本発明のシリル化ウレタン系水性組成物としては、アニオン性基及び第3級アミノ基含有アルコキシシリル基末端ウレタンプレポリマー (A) に、塩基性化合物 (B) 及び水 (C) を配合して、望ましくは激しい攪

拌などを行って、中和反応や加水分解反応等の反応を促進させることにより、水溶液又は水分散液として、調製することができる。

#### 【0118】

なお、本発明では、塩基性化合物 (B) や水 (C) は、アニオン性基及び第3級アミノ基含有アルコキシシリル基末端ウレタンプレポリマー (A) を調製する際に予め用いることができる。具体的には、例えば、ポリオール (A1)、ポリオール (A2)、第3級アミノ基含有イソシアネート反応性化合物 (A3) 及びポリイソシアネート (A4) の反応生成物と、イソシアネート反応性基含有アルコキシシラン (A5) とを反応させる際に、塩基性化合物 (B) を加えることにより、塩基性化合物 (B) の存在下、前記反応を行うことができる。

#### 【0119】

本発明では、塩基性化合物 (B) は、アニオン性基及び第3級アミノ基含有ウレタンプレポリマーと、イソシアネート反応性基含有アルコキシシラン (A5) との反応時のみならず、アニオン性基及び第3級アミノ基含有アルコキシシリル基末端ウレタンプレポリマー (A) やシリル化ウレタン系水性組成物を調製する過程の任意の時に用いることができる。具体的には、塩基性化合物 (B) は、例えば、ポリオール (A1) と、ポリオール (A2) と、第3級アミノ基含有イソシアネート反応性化合物 (A3) と、ポリイソシアネート (A4) とを反応させてアニオン性基及び第3級アミノ基含有ウレタンプレポリマーを調製する時や、アニオン性基及び第3級アミノ基含有ウレタンプレポリマーと、イソシアネート反応性基含有アルコキシシラン (A5) とを反応させてアニオン性基及び第3級アミノ基含有アルコキシシリル基末端ウレタンプレポリマー (A) を調製する時などの任意の反応時や反応後の他、アニオン性基及び第3級アミノ基含有アルコキシシリル基末端ウレタンプレポリマー (A) を水 (C) に分散させる時などで用いることができる。

#### 【0120】

また、水 (C) は、例えば、ポリオール (A1)、ポリオール (A2)、第3級アミノ基含有イソシアネート反応性化合物 (A3) 及びポリイソシアネート (A4) の反応生成物と、イソシアネート反応性基含有アルコキシシラン (A5) とを反応さ

せて得られる末端部分的アルコキシシリル化アニオン性基及び第3級アミノ基含有ウレタンプレポリマーを、さらにアミン系鎖延長剤 (A6) と反応させて鎖延長させる際に又はその前に、水 (C) を加えることにより、末端部分的アルコキシシリル化アニオン性基及び第3級アミノ基含有ウレタンプレポリマーの水への分散中又は分散後に、前記鎖延長の反応を行うことができる。

#### 【0121】

本発明では、塩基性化合物 (B) の使用量としては、アニオン性基及び第3級アミノ基含有アルコキシシリル基末端ウレタンプレポリマー (A) 中のアニオン性基に対して50～120モル% (好ましくは80～110モル%) 程度の範囲から選択することができる。

#### 【0122】

また、本発明では、水 (C) の使用量としては、アニオン性基及び第3級アミノ基含有アルコキシシリル基末端ウレタンプレポリマー (A) 100質量部に対して65～900質量部 (好ましくは100～400質量部) 程度の範囲から選択することができる。

#### 【0123】

本発明では、シリル化ウレタン系水性組成物において、その水酸基価 (OHV) としては、特に制限されず、例えば、60～400mg-KOH/g (好ましくは80～350mg-KOH/g) 程度の範囲から選択することができる。さらにまた、樹脂分としては、特に制限されないが、例えば、10～60質量% (好ましくは20～50質量%) 程度の範囲から選択することができる。

#### 【0124】

なお、本発明では、シリル化ウレタン系水性組成物としては、有機溶剤を全く含まない完全に水性であるシリル化ウレタン系水性組成物の形態であってもよい。なお、シリル化ウレタン系水性組成物には、その水溶液又は水分散液の粘度調整等のために、ケトン類、低級アルコールなどの親水性の有機溶剤 (水溶性有機溶剤) が含まれていてもよい。該有機溶剤は単独で又は2種以上組み合わせて使用することができる。具体的には、ケトン類には、アセトンなどが含まれる。また、低級アルコールとしては、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール

、イソプロパノール、ブタノール、イソブタノール。s-ブタノール、t-ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール等の1価アルコール；エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 2-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、グリセリン等の多価アルコールなどが挙げられる。また、水溶性有機溶剤としては、プロピレンカーボネート；ジメチルカーボネート；トリメチルホスフェート；ポリオキシエチレンのジエーテル、ジエステル或いはジアリルエーテル類；グリコールのジエーテル或いはジアセテート類；1, 3-ジオキソラン；N-メチル-2-ピロリドンなどを用いることができる。このような有機溶剤の使用量としては、調整する粘度の大きさ等により適宜選択することができ、例えば、アニオン性基及び第3級アミノ基含有アルコキシシリル基末端ウレタンプレポリマー（A）100質量部に対して0～100質量部（好ましくは0～50質量部）程度の範囲から選択することができる。

#### 【0125】

また、シリル化ウレタン系水性組成物には、濡れ性改質親水性溶剤が含まれていてもよい。該濡れ性改質親水性溶剤としては、例えば、N-メチル-2-ピロリドン、ポリオキシエチレンアルキルエーテル等の界面活性剤、アルギン酸ナトリウム、ムコ多糖類、アクリル酸ナトリウムなどが挙げられる。

#### 【0126】

本発明では、シリル化ウレタン系水性組成物には、充填材、可塑剤、老化防止剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、熱安定剤、着色剤（顔料や染料など）、防かび剤、濡れ促進剤、粘性改良剤、香料、各種タッキファイヤー（エマルジョンタッキファイヤーなど）、カップリング剤（チタネート系カップリング剤、アルミニウム系カップリング剤など）、光硬化触媒、乳化剤、界面活性剤、エマルジョンやラテックス、架橋剤、保湿剤、消泡剤などの各種添加剤又は成分、溶剤などが含まれていてもよい。例えば、充填材としては、炭酸カルシウムや各種処理が施された炭酸カルシウム、フュームドシリカ、クレー、タルク、各種バルーン、ノイブルシリカ、カオリン、ケイ酸アルミニウムなどが挙げられる。また、可塑剤には、ジオクチルフタレート、ジブチルフタレートなどのフタル酸エステル類；

アジピン酸ジオクチル、セバシン酸ジブチルなどの脂肪族カルボン酸エステルなどが含まれる。タッキファイヤーとしては、例えば、安定化ロジンエステル、重合ロジンエステル、テルペンフェノール、石油系樹脂等のエマルジョンタッキファイヤーなどが挙げられる。架橋剤としては、イソシアネート系架橋剤、エポキシ系架橋剤、カルボジイミド系架橋剤、アジリジン系架橋剤、ポリエチレンイミン系架橋剤、メラミン系架橋剤、コロイダルシリカなどを用いることができる。なお、溶剤としては、アニオン性基及び第3級アミノ基含有アルコキシシリル基末端ウレタンプレポリマー（A）、塩基性化合物（B）及び水（C）からなるシリル化ウレタン系水性組成物と相溶性がよいものであれば特に制限されず、いずれの溶剤を用いてもよい。

#### 【0127】

##### 〔水性接着剤など〕

前記シリル化ウレタン系水性組成物は、水性接着剤や、水性コーティング剤（水性塗料など）として用いることができ、特に、水性接着剤（なかでも、水性ラッピング用接着剤や水性コンタクト型接着剤）として好適に用いることができる。なお、シリル化ウレタン系水性組成物は、水性接着剤や水性コーティング剤の他にも、バインダ、ラミネート、シーラー、プライマー、サイジング剤、シーリング材等として用いることができる。すなわち、水性接着剤や水性コーティング剤などの各種処理剤は、前記シリル化ウレタン系水性組成物を含有している。

#### 【0128】

シリル化ウレタン系水性組成物を含有する水性接着剤や水性コーティング剤などは、前記シリル化ウレタン系水性組成物が前記構成を有しているので、初期の付着性（初期接着性や初期密着性など）が優れている。具体的には、シリル化ウレタン系水性組成物は、そのポリマー成分として、アニオン性基及び第3級アミノ基含有アルコキシシリル基末端ウレタンプレポリマー（A）が用いられているので、優れたタック力を短時間で発現させることができ、優れた初期接着性や初期密着性が発揮されている。この理由は定かではないが、アニオン性基及び第3級アミノ基含有アルコキシシリル基末端ウレタンプレポリマー（A）が硬化する際に、シリル化ウレタン系水性組成物中の水がそれほど減少していなくても、そ

の分子内や分子間でアニオン性基と第3級アミノ基との相互作用が生じ、これにより、見かけ上、分子量が急激に大きくなるためであると思われる。

#### 【0129】

また、アニオン性基及び第3級アミノ基含有アルコキシシリル基末端ウレタンプレポリマー (A) 中のアルコキシシリル基の割合が、第3級アミノ基の割合に対して適度な割合であると、アニオン性基及び第3級アミノ基含有アルコキシシリル基末端ウレタンプレポリマー (A) 本来の分子量によるタック力と、第3級アミノ基が関係した相互作用によるタック力とをバランスよく且つ効果的に発現させることができ、この点からも、優れたタック力を発現するのに要する時間を大幅に短縮させることができ、初期接着性を効果的に高めることができる。

#### 【0130】

しかも、本発明のシリル化ウレタン系水性組成物では、優れたタック力は、水を保持した状態であっても迅速に発現される。これは、水が僅かに飛散するだけで、第3級アミノ基が関係した相互作用が生じることにより適度なタック力（粘度上昇）が発現し、また、アニオン性基及び第3級アミノ基含有アルコキシシリル基末端ウレタンプレポリマー (A) の分子量を適度な分子量（平均分子量）に調整することにより最適なタック力が付与されており、さらにまた、水を保持したままでも架橋反応が進行することにより、優れたタック力が迅速に発現することができるためである。

#### 【0131】

また、鎖延長剤としてアミン系鎖延長剤 (A6) が用いられているので、硬化速度も速くなっている。

#### 【0132】

特に、前記シリル化ウレタン系水性組成物は、アニオン性基及び第3級アミノ基含有アルコキシシリル基末端ウレタンプレポリマー (A)、塩基性化合物 (B) 及び水 (C) からなっているので、水中であるにもかかわらず、水性シラノール化ウレタンプレポリマーのシラノール基が非常に安定に存在している。この理由は定かではないが、系中に多量に存在する水分子により、シラノール基が保護されているために、シラノール基間の縮合反応が抑制又は防止され、安定性が高

められていると思われる。また、シラノール基が、イソシアネート反応性基含有アルコキシシラン化合物 (A5) としてのアミノ基含有アルコキシシラン (A5-1) に由来する第2級アミノ基や第3級アミノ基の窒素原子に結合している置換基 (例えば、不飽和カルボン酸エステル (A5-3) に由来する長鎖の置換基又はそのエステル部位など) により保護され、シラノール基間の縮合反応が抑制又は防止されているために、安定性がより一層高められていると思われる。

#### 【0133】

そのため、シリル化ウレタン系水性組成物を含有する水性接着剤や、水性コーティング剤などは、1液型の水性接着剤や1液型の水性コーティング剤などの1液型の処理剤とすることができる。

#### 【0134】

なお、シリル化ウレタン系水性組成物は、系中の水が蒸発又は揮発等により乾燥して減少する条件下 (例えば、開放面に塗布した場合や多孔質材上に塗布した場合など) では、素速く硬化する。しかも、この硬化する硬化速度の水の乾燥速度への依存性は小さく、特に、シリル化ウレタン系水性組成物を水性接着剤や水性コーティング剤 (水性塗料など) として用いた場合、該水性接着剤や水性コーティング剤の硬化速度の水の乾燥速度に対する依存性は、従来の水性接着剤や水性コーティング剤よりも小さい。これは、シリル化ウレタン系水性組成物を塗布した後、該水性組成物中の水が蒸発して減少すると、水性組成物中の水性シラノール化ウレタンプレポリマーにおけるシラノール基が縮合反応を起こすことにより、硬化 (架橋) が生じるからである。すなわち、水性組成物中の水性シラノール化ウレタンプレポリマーにおけるシラノール基の縮合反応が、主として硬化に関与しているためであると思われる。

#### 【0135】

また、水の減少により架橋反応が進行しており、この架橋反応は水がある程度存在していても進行し、水を保持したままでも、凝集力を発現することが可能である。

#### 【0136】

さらに、アニオン性基及び第3級アミノ基含有アルコキシシリル基末端ウレタ



ンプレポリマー (A) は、アミン系鎖延長剤 (A6) により鎖延長されているので、尿素結合を分子内に有しており、凝集力が非常に高まっている。

#### 【0137】

従って、本発明のシリル化ウレタン系水性組成物は、優れたタック力を発現するのに要する時間が短く、初期の付着性（初期接着性など）に優れているとともに、硬化速度が極めて速く、優れた速硬化性を有している。

#### 【0138】

なお、硬化速度が速く、初期の密着性が高くなっていることには、水性化するために水性シラノール化ウレタンプレポリマーの分子内に導入されたイオンセンター（カルボン酸塩等のアニオン性基の塩）が、シラノール基間における縮合反応の促進触媒として機能していることも関係していると思われる。

#### 【0139】

このように、前記シリル化ウレタン系水性組成物は、水性であるにもかかわらず、硬化速度が速く、しかも、優れたタック力を短時間で発現させることができ、初期付着性（初期接着性や初期密着性など）が優れている。従って、シリル化ウレタン系水性組成物を、例えば、水性接着剤（水性ラッピング用接着剤など）などの各種処理剤として利用した場合、溶剤系接着剤を使用した場合と同等の生産性を発揮することが可能である。具体的には、シリル化ウレタン系水性組成物を、水性ラッピング用接着剤として用いた場合、プラスチック製シートに水性ラッピング用接着剤を塗布し、該塗布面を多孔質板（例えば、合板、パーティクルボード、MDFなど）等の基材に貼り合わせるが、この際、優れたタック力が短時間で発現して優れた初期接着性が発揮されるので、溶剤系のラッピング用接着剤を用いた場合と同等の生産性で、プラスチック製シートにより基材のラッピングを行うことができる。しかも、初期の接着強度が高いので、基材が表面に凹凸形状を有していても、プラスチック製シートと基材との間に隙間を生じさせることなく、優れた密着性で迅速に、プラスチック製シートを基材に貼付することができる。

#### 【0140】

特に、シリル化ウレタン系水性組成物を含有する水性接着剤は、優れた貯蔵安

定性を有しており、水性の 1 液型接着剤として調製することができる。従って、水性ラッピング用接着剤を 1 液型とすることにより、ラッピング作業時の作業性を大きく高めることができ、この点からも生産性をより一層高めることができる。すなわち、従来のラッピング用接着剤は、主として溶剤系の 2 液型接着剤が用いられており、ラッピング作業時には、主剤と硬化剤との 2 液を混合する必要があったが、本発明では、水性の 1 液型ラッピング用接着剤とすることにより、主剤と硬化剤とを混合する混合工程を省くことができる。

#### 【0141】

なお、ラッピング用接着剤（例えば、水性ラッピング用接着剤など）とは、基材に接着剤層を介してプラスチック製シートを貼り合わせるることにより、プラスチック製シートにより基材をラッピングする際に用いられる接着剤のことを意味している。基材をプラスチック製シートによりラッピングする際には、通常、プラスチック製シートにラッピング用接着剤を塗布した後、該プラスチック製シートのラッピング用接着剤塗布面を基材に貼り合わせる方法が用いられているが、プラスチック製シートによる基材のラッピング方法は特に制限されない。このようなラッピングでは、工業的には、ラッピングマシン、プロファイルマシン、曲面接着マシン等として称されているラッピング用機器が用いられており、各種ラッピング用機器が市販されている。

#### 【0142】

前記基材としては、例えば、多孔質材料による基材を好適に用いることができるが、特に、合板、パーティクルボード、MDF（多孔質木質材料）などの木質ボードなどの多孔質木製基材が好適である。基材の形状としては、特に制限されず、例えば、表面に凹凸状を有する基材であってもよく、表面が平面となっている板状の基材であってもよい。

#### 【0143】

また、前記プラスチック製シートとしては、特に制限されず、例えば、ポリエチレンテレフタレート製シート等のポリエステル製シート；ポリ塩化ビニル製シート；ポリエチレン製シート、ポリプロピレン製シート等のポリオレフィン製シートを好適に用いることができるが、他の樹脂によるシートであってもよい。プ

ラスチック製シートの大きさや厚みなどは特に制限されず、適宜選択することができる。

#### 【0144】

本発明のシリル化ウレタン系水性組成物は、コンタクト接着性を有する構成とすることができるので、水性コンタクト型接着剤としても利用できる。このように、シリル化ウレタン系水性組成物を水性コンタクト型接着剤として用いる場合、該水性コンタクト型接着剤は、初期接着強度が高いので、被着体同士を貼り合わせる際に仮押さえ・圧締を行う必要がなく又はそれに要する時間を短縮することができ、接着の作業性が良好であり、複数の被着体を容易に貼り合わせることが可能である。特に、有機溶剤を全く含まない完全な水性であっても、初期接着強度が優れている点で極めて有利である。

#### 【0145】

なお、シリル化ウレタン系水性組成物において、アニオン性基及び第3級アミノ基含有アルコキシシリル基末端ポリマー（A）は、比較的低分子量のポリマーであってもよく、例えば、数平均分子量は、3000～50000（好ましくは10000～30000）程度の範囲から選択することができる。そして、硬化した後は、シロキサン結合が形成されて、より高分子量のポリマーとなっている。

。

#### 【0146】

このように、シリル化ウレタン系水性組成物は、水性接着剤や水性コーティング剤（特に、水性接着剤）として用いることができ、前記水性接着剤の中でも、水性ラッピング用接着剤や水性コンタクト型接着剤として好適に用いることができる。

#### 【0147】

特に、水性タイプであるので（特に、有機溶剤を全く含まない完全な水性であってもよいので）、取り扱い性や作業性が優れており、人体や環境に対して安全性が高い。

#### 【0148】

また、アニオン性基及び第3級アミノ基含有アルコキシシリル基末端ポリマー

(A) は、シラノール基を有しているので、シリル化ウレタン系水性組成物を含有する水性接着剤（特に、水性コンタクト型接着剤）や水性コーティング剤などは、紙などの多孔質材料のみならず、金属やガラスなどの非多孔質材料に対しても良好な接着性や密着性を発現することができる。すなわち、前記水性接着剤や水性コーティング剤などを適用できる基材（被着体や塗布体など）として、以下に具体例が示されているように、種々の基材を用いることができる。

#### 【0149】

前記基材としては、例えば、多孔質材料、非多孔質材料のいずれであってもよい。より具体的には、被着体の素材としては、例えば、木材、合板、チップボード、パーティクルボード、ハードボードなどの木質材料；スレート板、珪カル板、モルタル、タイルなどの無機質材料；メラミン樹脂化粧板、ベークライト板、発泡スチロール、各種プラスチックフィルム又は成形品（例えば、ポリ塩化ビニル系フィルム又は成形品、ポリエステル系フィルム又は成形品、ポリスチレンフィルム又は成形品、ポリオレフィン系フィルム又は成形品等）などのプラスチック材料；天然ゴム、合成ゴム、シリコンゴム等のゴム材料；段ボール紙、板紙、クラフト紙などの紙質材料の他、加工紙（例えば、防湿紙などの表面処理された加工紙など）などの難接着紙材料、ガラス材料、金属材料（例えば、鉄、アルミニウム、ステンレス、銅など）、皮革材料、布、不織布などの繊維質材料などが挙げられる。

#### 【0150】

このように、シリル化ウレタン系水性組成物を含有する水性接着剤や水性コーティング剤などは、幅広い材料からなる基材に対して適用することが可能であり、特にコンタクト接着により、非多孔質同士の接着に対しても用いることができるようになる。

#### 【0151】

接着により貼り合わせる際の基材としては、同一の素材からなる基材同士であってもよく、異なる素材からなる基材であってもよい。基材はそれぞれ単独で又は2種以上組み合わせられていてもよい。

#### 【0152】

なお、シリル化ウレタン系水性組成物を含有する水性接着剤を用いて被着体を貼り合わせる方法としては、特に制限されず、例えば、被着体に塗布した後、直ちに被着体同士を貼り合わせる方法や、被着体に塗布した後、所定時間経過させて、粘着性が発現している状態で被着体同士を貼り合わせるコンタクト接着方法などの種々の方法を採用することができる。なお、本発明において、コンタクト接着方法としては、J I S K 6800で規定されているように、貼り合わせる2つの被着体における両被着体の貼着面に塗布して、所定時間経過させて、粘着性が発現している状態で2つの被着体を貼り合わせて接着させる方法だけでなく、貼り合わせる2つの被着体における何れか一方の被着体の貼着面に塗布して、所定時間経過させて、粘着性が発現している状態で2つの被着体を貼り合わせて接着させる方法も含まれる。すなわち、本発明では、コンタクト接着とは、貼り合わせる被着体のうち少なくとも何れか一方の貼着面に塗布して、所定時間経過後に粘着性が発現している状態で、2つの被着体を貼り合わせて接着させることを意味している。

#### 【0153】

##### 【発明の効果】

本発明のシリル化ウレタン系水性組成物は、前記構成を有しているので、安全性が高く、また優れたタック力を発現するのに要する時間が短く、初期接着性に優れており、さらに、溶剤系接着剤を使用した場合と同等の生産性を発揮できる。そのため、前記シリル化ウレタン系水性組成物は、水性ラッピング用接着剤や水性コンタクト型接着剤として有用である。

#### 【0154】

##### 【実施例】

以下、実施例により本発明をより具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。なお、以下、特に断りのない限り、「部」は「質量部」を、「%」は「質量%」を示す。実施例及び比較例で用いた材料は下記の通りである。

#### 【0155】

[アニオン性基非含有ポリオール化合物 (A1)]

(1) 商品名「PTMG2000」[三菱化学社製、ポリテトラメチレンエーテルグリコール、数平均分子量: 2000、水酸基価:  $57.4 \text{ mg-KOH/g}$ ; 「ポリオール (A1-a)」と称する場合がある]

(2) 商品名「NS2471」[旭電化工業社製、ポリエステルジオール、数平均分子量: 2000、水酸基価:  $56.1 \text{ mg-KOH/g}$ ; 「ポリオール (A1-b)」と称する場合がある]

(3) 1, 4-ブタンジオール [「ポリオール (A1-c)」と称する場合がある]

#### 【0156】

[アニオン性基含有ポリオール化合物 (A2)]

(1) 2, 2-ジメチロールプロピオン酸 [水酸基価:  $837.3 \text{ mg-KOH/g}$ ; 「ポリオール (A2-a)」と称する場合がある]

(2) 2, 2-ジメチロールブタン酸 [水酸基価:  $754.0 \text{ mg-KOH/g}$ ; 「ポリオール (A2-b)」と称する場合がある]

#### 【0157】

[第3級アミノ基及びイソシアネート反応性基を含有する化合物 (A3)]

(1) N-メチル-ジエタノールアミン [N, N-ビス (2-ヒドロキシエチル) -N-メチルアミン; 水酸基価:  $941.6 \text{ mg-KOH/g}$ ; 「ポリオール (A3-a)」と称する場合がある]

(2) N-n-ブチル-ジエタノールアミン [N, N-ビス (2-ヒドロキシエチル) -N-n-ブチルアミン; 水酸基価:  $695.9 \text{ mg-KOH/g}$ ; 「ポリオール (A3-b)」と称する場合がある]

(3) N, N-ビス [2-ヒドロキシエチル-ポリ (オキシエチレン-オキシプロピレン)] -N-エチルアミン [いわゆる「アミンポリオール」; 数平均分子量: 2000、水酸基価:  $55.7 \text{ mg-KOH/g}$ ; 「ポリオール (A3-c)」と称する場合がある]

#### 【0158】

[ポリイソシアネート化合物 (A4)]

(1) イソホロンジイソシアネート [イソシアネート含有率 (NCO含有率)

: 37.8%、IPDI; 「ポリイソシアネート (A4-a)」と称する場合がある  
]

### 【0159】

[イソシアネート反応性基含有アルコキシシラン化合物 (A5)]

(1) 商品名「KBM903」[信越化学工業社製、 $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン; 「アミノ基含有アルコキシシラン (A5-a)」と称する場合がある]

(2) 商品名「KBM573」[信越化学工業社製、N-フェニル- $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン; 「アミノ基含有アルコキシシラン (A5-b)」と称する場合がある]

(3) 商品名「KBM602」[信越化学工業社製、N- $\beta$  (アミノエチル)- $\gamma$ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン]: 1モルに対して、2-エチルヘキシルアクリレート: 1モルの割合で用い、混合して、50℃で7日間反応させて反応生成物 [「アミノ基含有アルコキシシラン (A5-c)」と称する場合がある] を得た。

(4) 商品名「KBM602」[信越化学工業社製、N- $\beta$  (アミノエチル)- $\gamma$ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン]: 1モルに対して、n-ブチルアクリレート: 1モルの割合で用い混合して、50℃で7日間反応させて反応生成物 [「アミノ基含有アルコキシシラン (A5-d)」と称する場合がある] を得た。

(5) 商品名「KBM903」[信越化学工業社製、 $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン]: 1モルに対して、2-エチルヘキシルアクリレート: 1モルの割合で用い、混合して、50℃で7日間反応させて反応生成物 [「アミノ基含有アルコキシシラン (A5-e)」と称する場合がある] を得た。

### 【0160】

[鎖延長剤]

(1) イソホロンジアミン [アミン系鎖延長剤; 「鎖延長剤 (A6-a)」と称する場合がある]

(2) エチレンジアミン [アミン系鎖延長剤; 「鎖延長剤 (A6-b)」と称する

場合がある]

【0161】

[塩基性化合物 (B)]

(1) トリエチルアミン

【0162】

[水 (C)]

(1) イオン交換水 (脱イオン水)

【0163】

(実施例 1)

窒素導入管、温度計、コンデンサー及び攪拌装置の付いた4つ口フラスコに、ポリオール (A1-a) : 150部、ポリオール (A2-b) : 20部、ポリオール (A3-a) : 8部、ポリイソシアネート (A4-a) : 75.2部及びメチルエチルケトン (MEK) : 100部を配合し、80～85℃の温度で窒素気流下6時間反応を行い、残存イソシアネート基が2.0%のカルボキシル基及び第3級アミノ基含有イソシアネート基末端ウレタンプレポリマーを含む反応混合物を得た。

次に、このカルボキシル基及び第3級アミノ基含有イソシアネート基末端ウレタンプレポリマーの反応混合物全量に、アミノ基含有アルコキシシラン (A5-a) : 6.5部を配合して混合した後、80～85℃の温度で窒素気流下1時間反応を行い、カルボキシル基及び第3級アミノ基を含有するイソシアネート基及びアルコキシシリル基末端ウレタンプレポリマーを含む反応混合物を得た。

さらに、このカルボキシル基及び第3級アミノ基を含有するイソシアネート基及びアルコキシシリル基末端ウレタンプレポリマーを含む反応混合物を40℃まで冷却した後、トリエチルアミン : 13.6部を配合し、高速攪拌下、予め鎖延長剤 (A6-a) : 5.7部を脱イオン水496gに溶解した水溶液を加えて、分散液を得た。この分散液を減圧下、45～50℃でMEKを留去した後、脱イオン水により固形分を36%に調整したシリル化ウレタン系水性組成物を得た。

【0164】

(実施例 2～13)

表1又は2に示す組成としたこと以外は、実施例1と同様にして、それぞれ、



実施例 2 ～ 13 に係るシリル化ウレタン系水性組成物を得た。

【0165】

(比較例 1 ～ 2、6)

表 3 に示す組成としたこと以外は、実施例 1 と同様にして、それぞれ、比較例 1 ～ 2、6 に係るシリル化ウレタン系水性組成物又はウレタン系水性組成物を得た。

【0166】

(比較例 3)

表 3 に示す組成としたこと以外は、実施例 1 と同様にして、残存イソシアネート基が 2.0 % のカルボキシル基及び第 3 級アミノ基含有イソシアネート末端ウレタンプレポリマーを含む反応混合物を得た。次に、このカルボキシル基及び第 3 級アミノ基含有イソシアネート末端ウレタンプレポリマーの反応混合物全量に、アミノ基含有アルコキシシラン (A5-c) : 20.6 部、鎖延長剤として 1,4-ブタンジオール : 3.0 部を配合して混合した後、80 ～ 85℃ の温度で窒素気流下 2 時間反応を行い、カルボキシル基及び第 3 級アミノ基含有アルコキシシリル基末端ウレタンプレポリマーを含む反応混合物を得た。さらに、このカルボキシル基及び第 3 級アミノ基を含有するイソシアネート基及びアルコキシシリル基末端ウレタンプレポリマーを含む反応混合物を 40℃ まで冷却した後、トリエチルアミン : 13.6 部を配合し混合して、高速攪拌下で脱イオン水 507 部を加えて分散液を得た。この分散液を減圧下、45 ～ 50℃ で MEK を留去した後、脱イオン水により固形分を 36 % に調整したシリル化ウレタン系水性組成物を得た。

【0167】

(比較例 4 ～ 5、7)

表 3 に示す組成としたこと以外は、比較例 3 と同様にして、それぞれ、比較例 4 ～ 5、7 に係るシリル化ウレタン系水性組成物又はウレタン系水性組成物を得た。

【0168】

なお、表 1 ～ 3 において、「カルボキシル基当量 (meq/g)」は、シリル

化ウレタン系水性組成物又はウレタン系水性組成物中の樹脂成分：1 g 中のカルボキシル基の当量を示している。「第3級アミノ基当量 (meq/g)」は、シリル化ウレタン系水性組成物又はウレタン系水性組成物中の樹脂成分：1 g 中の第3級アミノ基の当量を示している。「3級N/COOH (当量比)」は、シリル化ウレタン系水性組成物又はウレタン系水性組成物中の樹脂成分：1 g 中の第3級アミノ基の当量と、カルボキシル基の当量との比を示している。

また、「Si 当量 (meq/g)」は、シリル化ウレタン系水性組成物又はウレタン系水性組成物中の樹脂成分：1 g 中の珪素原子の当量を示している。「3級N/Si (当量比)」は、シリル化ウレタン系水性組成物又はウレタン系水性組成物中の樹脂成分：1 g 中の第3級アミノ基の当量と、シラン原子の当量との比を示している。

【0169】

【表 1】

表 1

		実 施 例						
		1	2	3	4	5	6	7
ポリオール (A1-a)		150	150	150	150	150	150	
ポリオール (A1-b)								150
ポリオール (A1-c)								
ポリオール (A2-a)							20	20
ポリオール (A2-b)		20	20	20	20	20		
ポリオール (A3-a)		8	8	8	8	8	8	8
ポリオール (A3-b)								
ポリオール (A3-c)								
ポリシラン (A4-a)		75.2	75.2	75.2	75.2	75.2	78.7	78.3
アミノ基含有アルコキシラン (A5-a)		6.5						
アミノ基含有アルコキシラン (A5-b)			9.2					
アミノ基含有アルコキシラン (A5-c)				20.8				
アミノ基含有アルコキシラン (A5-d)					16.7			
アミノ基含有アルコキシラン (A5-e)						13.2	13.3	13.3
鎖延長剤 (A6-a)		5.7	5.7	5.7	5.7	5.7	5.8	5.8
鎖延長剤 (A6-b)								
トリエチルアミン		13.6	13.6	13.6	13.6	13.6	15.1	15.1
脱イオン水		496	501	522	514	508	517	516
合計		775	782.7	815.3	803.2	793.7	807.9	806.5
カルボキシル基当量 (meq/g)		0.51	0.50	0.48	0.49	0.50	0.54	0.54
第3級アミノ基 (meq/g)		0.25	0.25	0.24	0.24	0.25	0.24	0.24
3級 N/COOH 基 (当量比)		0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.45	0.45
Si 当量 (meq/g)		0.14	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13
3級 N/Si (当量比)		1.86	1.86	1.86	1.86	1.86	1.83	1.83
初 期 接 着 性	10秒間放置	×	×	×	×	×	×	×
	15秒間放置	△	△	△	△	△	△	△
	20秒間放置	○	○	○	○	○	○	○
	25秒間放置	○	○	○	○	○	○	○
	30秒間放置	○	○	○	○	○	○	○
	35秒間放置	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	40秒間放置	××	××	××	××	××	××	××
	45秒間放置							
	50秒間放置							
	55秒間放置							
	60秒間放置							
	65秒間放置							
	70秒間放置							

【0170】

【表 2】

表 2

		実 施 例					
		8	9	10	11	12	13
ポリオール (A1-a)		150	100	150	150	150	150
ポリオール (A1-b)							
ポリオール (A1-c)			5				
ポリオール (A2-a)							
ポリオール (A2-b)		25	25	25	25	20	20
ポリオール (A3-a)				12	16	5	15
ポリオール (A3-b)		12					
ポリオール (A3-c)			50				
ポリイソシアネート (A4-a)		85.3	80.3	91.5	99.6	69.2	89.4
アミノ基含有アルコキシラン (A5-a)							
アミノ基含有アルコキシラン (A5-b)							
アミノ基含有アルコキシラン (A5-c)		22.4	14.3	15.3	15.9	10.0	30.1
アミノ基含有アルコキシラン (A5-d)							
アミノ基含有アルコキシラン (A5-e)							
鎖延長剤 (A6-a)		6.2	6.7	7.2		6.7	5.3
鎖延長剤 (A6-b)					2.7		
トリエチルアミン		17.1	17.1	17.1	17.1	13.6	13.6
脱イオン水		565	530	565	573	488	575
合計		883	828.4	883.1	899.3	762.5	898.4
カルキル基当量 (meq/g)		0.56	0.60	0.56	0.55	0.52	0.44
第3級アミノ基 (meq/g)		0.25	0.09	0.33	0.43	0.16	0.41
3級 N/COOH 基 (当量比)		0.44	0.15	0.60	0.79	0.31	0.93
Si 当量 (meq/g)		0.13	0.09	0.09	0.09	0.07	0.17
3級 N/Si (当量比)		1.91	1.01	3.80	4.85	2.41	2.41
初 期 接 着 性	10秒間放置	×	×	×	×	×	×
	15秒間放置	○	○	○	○	○	△
	20秒間放置	○	○	○	◎	○	○
	25秒間放置	○	◎	◎	◎	○	○
	30秒間放置	◎	◎	◎	××	◎	◎
	35秒間放置	××	××	××		××	××
	40秒間放置						
	45秒間放置						
	50秒間放置						
	55秒間放置						
	60秒間放置						
	65秒間放置						
	70秒間放置						

【0171】

【表 3】

表 3

		比較例						
		1	2	3	4	5	6	7
ポリオール (A1-a)		150	150	150	150	150	150	100
ポリオール (A1-b)								
ポリオール (A1-c)		6	6	6				5
ポリオール (A2-a)								
ポリオール (A2-b)		20	20	20	20	20	20	20
ポリオール (A3-a)					6	6	6	
ポリオール (A3-b)								
ポリオール (A3-c)								50
ポリイソシアネート (A4-a)		75.0	75.0	75.0	71.2	71.2	71.2	72.2
アミノ基含有アルコキシラン (A5-a)		6.4						
アミノ基含有アルコキシラン (A5-b)								
アミノ基含有アルコキシラン (A5-c)			20.6	20.6				
アミノ基含有アルコキシラン (A5-d)					16.3			
アミノ基含有アルコキシラン (A5-e)								12.8
鎖延長剤 (A6-a)		5.7	5.7				8.0	
鎖延長剤 (A6-b)								
1,4-ブタンジオール				3.0	3.0	4.2		3.0
トリエチルアミン		13.6	13.6	13.6	13.6	13.6	13.6	13.6
脱イオン水		492	517	507	493	464	478	486
合計		768.7	807.9	795.2	773.1	729	746.8	762.6
カルボキシル基当量 (meq/g)		0.51	0.49	0.49	0.51	0.54	0.53	0.51
第3級アミノ基 (meq/g)		0.00	0.00	0.00	0.19	0.20	0.20	0.10
3級 N/COOH 基 (当量比)		0.00	0.00	0.00	0.37	0.37	0.37	0.19
Si 当量 (meq/g)		0.14	0.13	0.13	0.13	0.00	0.00	0.13
3級 N/Si (当量比)		0.00	0.00	0.00	1.43	—	—	0.71
初期 接 着 性	10秒間放置	×	×	×	×	×	×	×
	15秒間放置	×	×	×	×	×	×	×
	20秒間放置	×	×	×	×	×	×	×
	25秒間放置	×	×	×	×	×	×	×
	30秒間放置	×	×	×	△	×	△	×
	35秒間放置	△	△	△	△	△	△	△
	40秒間放置	××	××	△	○	○	××	○
	45秒間放置			○	○	○		○
	50秒間放置			○	○	○		○
	55秒間放置			○	○	○		○
	60秒間放置			○	××	××		○
	65秒間放置			××				××
	70秒間放置							

【0172】

(評価)

実施例 1～13 及び比較例 1～7 に係るシリル化ウレタン系水性組成物又は接着剤について、下記の初期接着性の評価方法により、シリル化ウレタン系水性組成物等の初期接着性を評価した。なお、評価結果は表 1～3 に併記した。

【0173】

[初期接着性の評価方法]

シリル化ウレタン系水性組成物又は接着剤を、オレフィン系樹脂製シートに塗布し（塗布量：約 80 g/m<sup>2</sup>）、70℃で任意の所定時間（それぞれ、表 1～3 に示される時間）乾燥後、MDF（多孔質木質材料）を塗布面に貼り合わせて、ハンドロールを用いて圧着し、直ちに、剥離接着強さ（N/25mm）を JIS K 6854-2 に準じて測定し、下記の評価基準により初期接着性を評価した。

(評価基準)

◎：剥離接着強さが 10（N/25mm）以上である

○：剥離接着強さが 7.5（N/25mm）以上 10（N/25mm）未満である

△：剥離接着強さが 5（N/25mm）以上 7.5（N/25mm）未満である

×：剥離接着強さが 5（N/25mm）未満である

××：タックフリーとなり、貼り合わせることができない

【0174】

なお、上記の試験（初期接着性の評価方法）の評価基準において、「◎」は「優」を意味し、「○」は「良」を意味し、「△」は「可」を意味し、「×」は「不可」を意味している。

【0175】

表 1～3 から明らかなように、本発明に相当する実施例 1～13 に係るシリル化ウレタン系水性組成物は、塗布後 15 秒で、接着力が発現しており、タック力を発現するのに要する時間が、水性であるにもかかわらず、極めて短い。従って、実施例に係るシリル化ウレタン系水性組成物を用いると、水性であるので安全

性が高く、しかも水性であるにもかかわらず、優れたタック力を発現するのに要する時間が短く、初期接着性に優れている接着剤やコーティング剤などの各種処理剤が得られる。

#### 【0176】

なお、実施例10に係るシリル化ウレタン系水性組成物（又は接着剤）について、70℃で20秒間乾燥した時の減量（加熱減量）は、約20質量%であるにもかかわらず、この際、良好なタック力が発現しており、十分な収まり性を示していた。一方、比較例3に係るシリル化ウレタン系水性組成物（又は接着剤）について、70℃で20秒間乾燥した時の減量（加熱減量）は、実施例10の場合と同様に、約20質量%であったが、この際、まだウエットな状態であり、全く収まり性が示されていないかった。このように、実施例に係るシリル化ウレタン系水性組成物では、水分の揮発による減量の割合が低く、且つ従来ではタック力が発現し得ない水分をまだ多く含有している乾燥初期の段階で、良好なタック力が発現しており、優れたタック力を発現するのに要する時間が短く、初期接着性が優れている。

#### 【0177】

また、実施例3で得られたシリル化ウレタン系水性組成物（又は接着剤）を、スレート板に塗布量が約300 g/m<sup>2</sup>となるように塗布し、23℃且つ55% RHの条件下で5分間放置した後、コルクタイルをハンドロールを用いてスレート板に圧着したところ、ズレ、浮きが認められず、良好な収まり性を示した。

#### 【0178】

さらに、実施例3で得られたシリル化ウレタン系水性組成物（又は接着剤）を、ソフト幅木およびプラスターボードのそれぞれの片面に塗布量が約200 g/m<sup>2</sup>となるように塗布し、23℃且つ55% RHの条件下で10分間放置した後、両者の貼り合わせを行ったところ、ズレ、浮きが認められず、良好な収まり性を示した。

#### 【0179】

さらにまた、実施例3で得られたシリル化ウレタン系水性組成物（又は接着剤）を、化粧ケイ酸カルシウム板およびプラスターボードのそれぞれの片面に塗布

量が約  $200 \text{ g/m}^2$  となるように塗布し、15 分間強制乾燥を行った後、両者の貼り合わせを行い直ちに引き剥がしたところ、プラスターボードが破壊し、良好な収まり性を示した。



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 タック力発現時間が短く、初期接着性に優れ、しかも溶剤系接着剤と同等の生産性を発揮できる水性接着剤の成分として有用なシリル化ウレタン系水性組成物を提供する。

【解決手段】 シリル化ウレタン系水性組成物は、下記（A）成分、（B）成分および（C）成分を含有することを特徴とする。（A）アニオン性基非含有ポリオール化合物（A1）、アニオン性基含有ポリオール化合物（A2）、第3級アミノ基及びイソシアネート反応性基を含有する化合物（A3）、ポリイソシアネート化合物（A4）、イソシアネート反応性基含有アルコキシシラン化合物（A5）、およびアミン系鎖延長剤（A6）を反応して得られるアニオン性基及び第3級アミノ基含有アルコキシシリル基末端ウレタンプレポリマー；（B）塩基性化合物；（C）水

【選択図】 なし

特願 2003-076822

ページ： 1/E

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000105648]

1. 変更年月日

1990年 8月 8日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府大阪市中央区道修町1丁目6番10号

氏 名

コニシ株式会社